

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Romualdas Jonas Čepas  
KRŪVIO PERNAŠOS REIŠKINIAI CZTSSe ELEMENTUOSE IR SELENO KIEKIO ĮTAKA  
JIEMS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų  
studijų programa

Studentas

Romualdas Jonas Čepas

Leista ginti

2019-05-24

Darbo vadovas

dr. Egidijus Kamarauskas

Instituto atstovas

prof. Vincas Tamošiūnas

Vilnius 2019

# Turinys

<b>1</b>	<b>Įvadas</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Saulės elementų technologijų pažanga ir šiandieninės problemos</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Literatūros apžvalga</b>	<b>4</b>
3.1	CZTSSe saulės elementai . . . . .	4
3.1.1	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ kristalinė struktūra . . . . .	4
3.1.2	CZTS ir CIGS saulės elementų struktūra . . . . .	5
3.1.3	CZTS formavimo metodai ir selenizacija . . . . .	6
3.2	Krūvio pernašos medžiagos: Spiro-OMeTAD ir PEDOT:PSS . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Tyrimo metodai</b>	<b>8</b>
4.1	Išorinio kvantinio našumo matavimas . . . . .	8
4.2	Saulės elemento charakteristikų analizė . . . . .	10
4.3	Lėkio trukmės metodas . . . . .	11
4.3.1	Erdvinio krūvio ribotos srovės režimas ir bimolekulinės rekombinacijos koeficiento nustatymas . . . . .	13
<b>5</b>	<b>Rezultatai ir jų aptarimas</b>	<b>16</b>
5.1	FTO/TiO <sub>2</sub> /CdS/Cu <sub>2</sub> ZnSn(S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> /Spiro/Ag konfigūracijos saulės elementai . . . . .	16
5.2	FTO/TiO <sub>2</sub> /CdS/Cu <sub>2</sub> ZnSn(S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> /PEDOT:PSS/Au konfigūracijos saulės elementai . . . . .	20
5.3	CZTS tirpiklių ir CdS sluoksnio įtaka CZTSSe saulės elementų elektriniams parametrams . . . . .	24
	<b>Išvados</b>	<b>26</b>
	<b>Literatūra</b>	<b>27</b>
	<b>Summary</b>	<b>30</b>

# 1 Įvadas

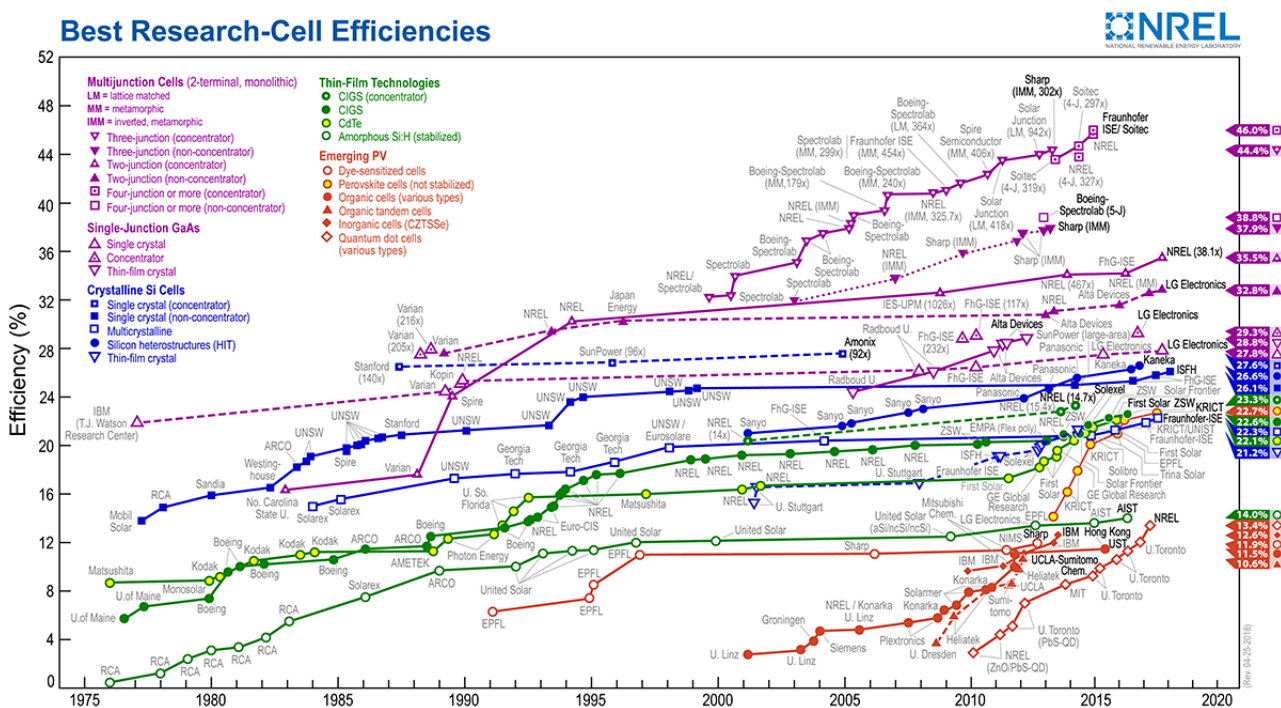
Pasaulio energijos sąnaudos kasdien vis didėja. Su didėjančia energijos paklausa dėl didėjančios iškastinio kuro apyvartos išskyla klimato bei aplinkosaugos problemos. 2001 m. Žemės energijos sąnaudos siekė 13,5 TW [1], spėjama, jog po 30 metų šie skaičiai padvigubės. Išspręsti šias problemas galima pakeičiant tradicinius energijos šaltinius į atsinaujinančius energijos šaltinius. Efektyviausias ir daugiausiai potencialo turintis atsinaujinantis energijos šaltinis yra Saulė. Saulės energijos Žemei tenka  $3 \cdot 10^{24}$  J per metus, net per vieną valandą mūsų planeta gauna daugiau energijos iš Saulės, nei jos yra suvartojama per vienerius metus. Jei sugebėtume paversti bent 0,02 % metinės Žemei tenkančios Saulės energijos į elektros energiją, tai patenkintų dabartinius mūsų energijos poreikius. Dėl šių priežasčių saulės elementai yra geriausia alternatyva dabar plačiai naudojamam iškastiniam kurui. Saulės elementų plėtrai šiuo metu trukdo jų didelė kaina. Rinkoje labiausiai paplitę elementai yra silicio kristalų pagrindo. Šie elementai yra našūs, jiems nereikia pastovios priežiūros, yra stabilūs ir jų gyvavimo trukmė siekia iki 20-30 m. Nepaisant to, jų kaina yra pakankamai didelė, kad būtų galima kvestionuoti jų atsiperkamumą bėgant metams. Kaip pigi alternatyva siliciui fotovoltinėse technologijose matomi keturnariai tiesiatarpiai vario cinko alavo sulfido (CZTS), selenido (CZTSe) ir maišytų chalkogenidų ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ) (CZTSSe) puslaidininkiai [2]. Kesteritų saulės elementai gaminami naudojant įprastą architektūrą, kur šviesą sugeriantis puslaidininkinis sluoksnis formuojamas tarp Mo apatinio kontakto ir buferinio sluoksnio (CdS, ZnS), su viršuje formuojamu laidžiu permatomu oksidiniu sluoksniu [3]. Tačiau tokia konfigūracija yra ribota kainos, stabilumo ir pritaikymo tandeminėse celėse atžvilgiu [4]. Taigi, reikalinga nauja konfigūracija, kuri įgalintų kesteritų plėtrą fotovoltaikoje.

Šio darbo tikslas yra išbandyti naują CZTSSe saulės elemento architektūrą su skirtingomis skylių pernašos medžiagomis ir skirtingais seleno kiekiais CZTSSe absorbuojančiame sluoksnyje. Siekiant įgyvendinti darbo tikslą buvo iškelti uždaviniai:

- Ištirti FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/Spiro/Ag konfigūracijos saulės elementą su skirtingais Se kiekiais ir to kiekio įtaką saulės elemento našumui;
- Ištirti FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/PEDOT:PSS/Au konfigūracijos saulės elemento rekombinacijos ir krūvio pernašos reiškiniai;
- Ištirti, purškimo pirolizės būdu formuojamų CZTS sluoknių, tirpiklių įtaką CZTSSe saulės elemento elektriniams parametrams.

## 2 Saulės elementų technologijų pažanga ir šiandieninės problemos

Vėlyvais 1940 m. į dienos šviesą išlindo pirmosios saulės elementų technologijos, o 1958 m. Charpin'as, Fuller'is ir Pearson'as pranešė apie silicio saulės elementą, kurio šviesos konversijos efektyvumas siekė 6% [5]. Nuo to laiko atsirado daugybė kitų fotovoltinių technologijų, kurios padarė didelę pažangą išgaunant vis didesnius, saulės energijos konversijos į elektros energiją, efektyvumus (2.1 pav.).



2.1 pav.: Saulės elementų pažanga per pastaruosius 40 m. [6]

Tačiau, nepaisant stulbinančių pasiekimų, saulės elementai vis dar nepakeitė pigesnio iškasamojo kuro kaip energijos šaltinio. Efektyvūs ir stabilūs, bet brangūs silicio pagrindu gaminami saulės elementai nėra įperkami kiekvienam. Ir nors saulės elementų rinka stabiliai plečiasi, ji vis dar nepakeičia tradicinių energijos šaltinių, kurie kelia taršą ir kenkia planetos klimatui. Šiai problemai spręsti per pastaruosius metus buvo ieškoma efektyvi ir pigi alternatyva silicio pagrindo technologijoms. Iš daugumos neorganinių medžiagų, kurios gali būti pritaikytos fotovoltaikoje, plonasluoksniai kesterito pagrindo saulės elementai laikomi pigia ir stabilia alternatyva.  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS),  $Cu_2ZnSnSe_4$  (CZTSe) ir  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  (CZTSSe) išsiskiria iš plonasluoksnės fotovoltaikos tuo, kad šie lydiniai sudaryti iš žemėje gausiai randamų netoksiškų elementų. 1997 m. rekordinis kesteritinio saulės

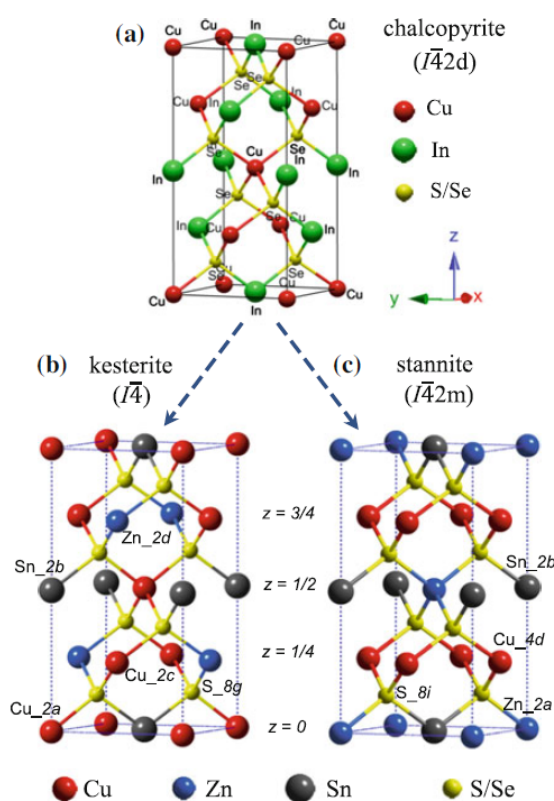
## *2 Saulės elementų technologijų pažanga ir šiandieninės problemos*

elemento našumas tebuvo 0,66 % [7], 2016 m. jis išaugo iki 13,8 % mažo ploto saulės elementams [2]. Tačiau šie technologiniai pasiekimai vis dar toli nuo Shockley-Queisser 28 % limito. Kesteritai susilaukė mažai dėmesio ir mažiau nei 1000 publikacijų fotovoltaikos pritaikyme. Šiuo metu naudojama saulės elementų konfigūracija, pasiskolinta iš CIGS saulės elementų, varžo kesteritinių saulės elementų technologijos plėtrą fotovoltaikoje. Daugiau dėmesio skiriant šių elementų gamybos procesams, naujoms konfigūracijoms ir pigiam nevakuuminiam kesteritų formavimui leistų pasiekti konversijos našumus artimus perovskitiniams saulės elementams ir rastų panaudą jiems tandeminėse celėse ir plosluoksnių elementų komercijoje.

# 3 Literatūros apžvalga

## 3.1 CZTSSe saulės elementai

### 3.1.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ kristalinė struktūra



3.1 pav.: Chalkopirito  $\text{CuInSe}_2$  (a), kesterito  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (b), stanito  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (c) kristalinės struktūros [8].

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  priklauso keturnariai  $I_2 - II - IV - VI_4$  medžiagų sistemai su struktūra panašia trinarėms chalkopiritų  $\text{CuInSe}_2$  medžiagoms (3.1 pav.), kur pusė In atomų (III grupė) pakeičiama Zn atomais (II grupė), o kita pusė pakeičiama Sn atomais (IV grupė).  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  kristalizuojasi į dvi pirmines kristalines struktūras - kesteritus ir stanitus. Kesteritų fazė turi mažesnes energijas nei stanitų, todėl kesteritai yra termodinamiškai stabilesni, dėl šios priežasties CZTS turi kesteritines struktūras [9].

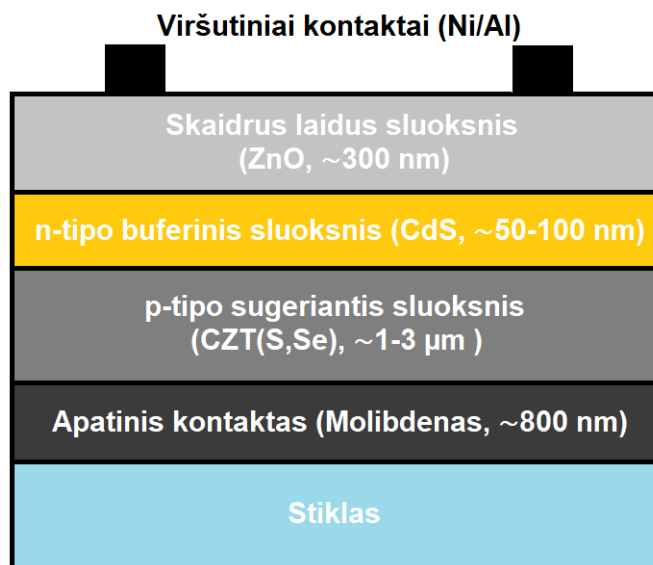
Dėl didelio komponentų kiekio lydinyje, pasekmė yra didelis skaičius galimų gardelės defektų, tuo pačiu ir katijonų netvarka [10]. CZTS didelė netvarka tarp Cu ir Zn metalų tikėtina dėl jų cheminio panašumo, abu elementai yra kaimynai periodinėje elementų lentelėje. Išties, pirminiai principiniai skai-

čiavimai nuspėja, kad neutrali defektų pora [ $Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+$ ] turi mažas formavimosi energijas [11], kas reiškia didelę pusiausvyrinę koncentraciją, taip pat yra ir didelis kiekis eksperimentinių įrodymų Cu/Zn netvarkai iš neutronų difrakcijos, sinchrotroninės rentgeno spindulių difrakcijos ir rezonansinių Ramano tyrimų [12]. Šiuo metu universaliai priimta, kad net ir aukščiausios kokybės plonuose sluoksniuose bus didelė Cu/Zn netvarka.

Atviros grandinės įtampa fotovoltiniuose prietaisuose yra limituota draustinių energijų tarpo, bet defektai gali modifikuoti elektroninę juostų struktūrą. Dėl gardelės netvarkos gali susidaryti lokalizuotos būsenos virš valentinės juostos arba po laidumo juosta. Esant pakankamai šių būsenų koncentracijai, jos gali pradėti sąveikauti taip suformuodamos priemaišinę juostą. Didėjant defektų tankiui, šios būsenos vis labiau plinta ir toliau skverbiasi į draustinių juostų tarpą. Lokalizuotos būsenos ir su jom susijusios prie juostų atsirandančios "uodegos" elektroninėje struktūroje veda prie draustinių energijų tarpo siaurėjimo [12, 13]. Dėl to stebimi pikai fotoluminescencijos spektruose turi raudonosios poslinkius į energijas mažesnes už optinį draustinių energijų tarpą, gautą matuojant vidinius kvantinius našumus (atspindi išplitusias elektrones būsenas) [14]. Juostų išplitimas CZTSSe prietaisuose yra grubiai du kartus didesnis nei CIGS prietaisuose ir tai pagrįsde galimai susiję su Cu/Zn netvarka. Palyginimui, katijonų netvarka CIGS tikėtinai yra mažiau vyraujanti, nes Cu chemiškai labiau panašus į Zn, nei į Ga/In.

### 3.1.2 CZTS ir CIGS saulės elementų struktūra

Gerai išnagrinėta CIGS plonasluoksnių saulės elementų struktūra yra paveldima ir CZTS pagrindo prietaisuose [15]. Schematinė tokio elemento konfigūracija pavaizduota 3.2 pav.



3.2 pav.: Tipinė CZTSSe saulės elemento struktūra.

- 0,5-1,0  $\mu m$  storio Mo sluoksnis nusodintas ant stiklo atlieka standartinio galinio kontakto vaidmenį;
- p-tipo 1-3  $\mu m$  storio sugeriantis CZTS sluoksnis formuojamas ant Mo;

- 50-100 nm CdS n-tipo sluoksnis dengiamas ant CZTS, taip suformuojant heterosandūrą;
- Ant viršaus uždulkinamas skylės blokuojantis ZnO sluoksnis ir sekančiu žingsniu dulkinamas laidus skaidrus oksidas ITO;
- Paskutiniu žingsniu garinami Ni/Al kontaktai;
- Norint sumažinti nuostolius susijusius su šviesos atspindžiu nuo elemento paviršiaus ant jo dažnai dar dengiamas MgF<sub>2</sub> antireflekcinis sluoksnis.

Taip pat naudojama ir apversta tokio elemento konfiguracija, formuojant saulės elemento struktūrą ant FTO arba ITO sluoksnių, vėliau apverčiant ceļę, taip atsikratant kontaktų šešėliavimo, kuomet elementas apšviečiamas pro galinį skaidrų kontaktą.

### 3.1.3 CZTS formavimo metodai ir selenizacija

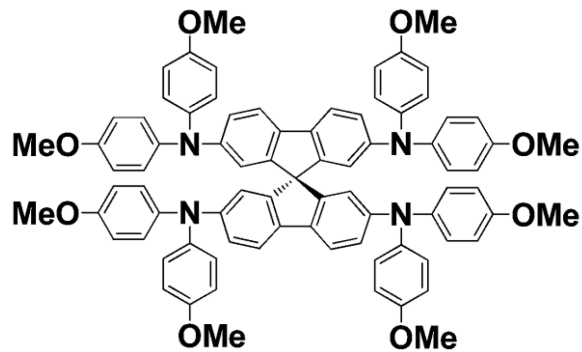
Šviesą sugeriančių CZTS sluoksnių formavimo metodai gali būti suskirstyti į dvi grupes: vakuuminio dengimo ir dengimo iš tirpalo (nevakuuminio) metodus. Į vakuuminio dengimo metodus įeina uždulkinimo, garinimo, atominių sluoksnių nusodinimo procesai. Tarp nevakuuminių metodų populiariūs yra purškimo pirolizės, cheminės vonelės ir liejimo iš tirpalo procesai. CZTSSe saulės elementų gamybai pageidautini būtų kaip tik šie paprasti, pigūs ir greitai nevakuuminiai CZTS formavimo metodai.

Naudojant skystos fazės nevakuuminio dengimo metodą buvo gauti 12,6% konversijos našumo Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> pagrindo saulės elementai [14]. Tačiau buvo naudojamas toksiškas ir nestabilus hidrazino tirpiklis. Kaip alternatyva nevakuuminiams skystos fazės dengimo procesams gali būti pritaikytas purškimo pirolizės procesas, kuris gali būti atiktas oro aplinkos sąlygomis naudojant tirpiklius iš vandens ar alkoholio [16]. Pavyzdžiui, Valdes ir kt. suformavo kokybiškus CZTS sluoksnius naudodami vandeninius tirpiklius, buvo gauti geros stoichiometrijos sluoksniai [17]. Zeng ir kt. pademonstravo vienos fazės Cu<sub>2</sub>ZnSn(SSe)<sub>4</sub> kesteritinius saulės elementus su 5,1% konversijos našumu, naudodami pirolizės purškiant būdą nusodinti prekursoriui iš vandeninio tirpalo ir vėliau selenizuodami CZTS sluoksnį [18].

Kita vertus, naudojant vandeninius tirpiklius susiduriama su oksidų ir hidroksidų susidarymo problema ant formuojamų sluoksnių paviršiaus. Tam, kad užkirsti kelią paviršiaus užterštumui formuojamuose sluoksniuose buvo panaudoti ne vandeniniai tirpikliai, tokie kaip metanolis [19] arba etanolio ir vandens mišiniai [20, 21] prekursoriaus tirpaluose. Schnabel ir kt. pademonstravo CZTSSe saulės elementų paruošimą pasitelkdami daktaro peilio metodą ir naudodami metalo druskų prekursorių tirpintą dimetilsulfoksido [22]. Dar pora autorių pranešė gavę aukštos kokybės CZTSSe sluoksnius iš dimetilsulfoksido tirpalų [23, 24]. Liu ir kt. pagamino CZTS pasitelkę dengimo ant besisukančio padėklo metodą ir panaudoję dimetilformamido tirpiklį prekursoriaus tirpale [25]. Tanaka ir kt. pritaikė dimetilformamidą ir monoetolaminą kaip tirpiklį ir stabilizatorių, atitinkamai, tirpale, kuris buvo naudojamas CZTS formavimui [26].

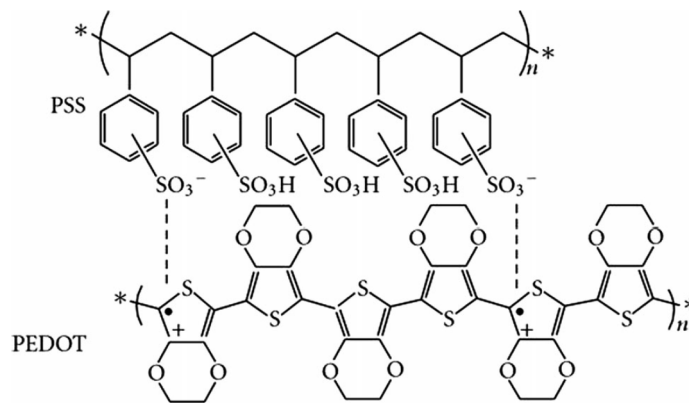


### 3.2 Krūvio pernašos medžiagos: Spiro-OMeTAD ir PEDOT:PSS



3.3 pav.: Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakio(N, N-di-p-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas)

Skylių pernašos medžiagos gali būti suskirstytos į neorganines ir organines, o pastarosios gali būti skirstomos į mažų molekulių ir polimerines skylių laidumo medžiagas. Ilgą laiką spiro-OMeTAD buvo laikoma etalonine HTM, su kuria buvo lyginamos kitos medžiagos. Tačiau, dėl sudėtingos sintezės spiro-OMeTAD yra brangi, o ir prastas krūvininkų judris verčia ieškoti alternatyvos. Rezultatai gaminant saulės elementus su šia medžiaga nėra taip dažnai atkartojami kaip norėtųsi dėl nekontroliuojamos oksidacijos, kuri daro įtaką medžiagos laidumui [27].



3.4 pav.: PEDOT:PSS struktūrinė formulė

PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenedioksitiofenas)-poli(styreno sulfonatas)) (3.4.pav) yra polimerinis elektrolitas sudarytas iš teigiamai įkrauto konjuguotojo PEDOT ir neigiamai įkrauto PSS. PSS yra polimerinė paviršinio aktyvumo medžiaga, kuri padeda PEDOT pasklisti ir stabilizuotis vandenyje ir kituose tirpikliuose. Komerciškai prieinamas PEDOT:PSS yra lengvai panaudojamas dengiant plonus sluoksnius iš tirpalo fazės. Regimajame spektre PEDOT:PSS sluoksniai yra beveik permatomi, 100 nm storio sluoksnio pralaidumas 550 nm bangos ilgiui viršija 90 %. PEDOT:PSS sluoksniai turi ir didelį 5,0-5,2 eV išlaisvinimo darbą [28]. Didelis šio sluoksnio laidumas ir išlaisvinimo darbas gali dažnai sukelti spontanišką krūvio pernašą su greitomis kinetikomis. Fiziškai ir chemiškai PEDOT:PSS turi gerą foto ir elektrinį stabilumą ore, dėl šių priežasčių ši medžiaga rado platų pritaikymą energijos konversijoje ir superkondesatoriuose. Dėl savo pralaidumo regimojoje srityje ir gerų krūvio pernašos parametrų, PEDOT:PSS yra naudojama tiek organinėse, tiek dažais aktyvinamuose ir invertuotose perovskitinėse saulės celėse kaip skylių pernašos sluoksnis ir skaidrus elektrodas.

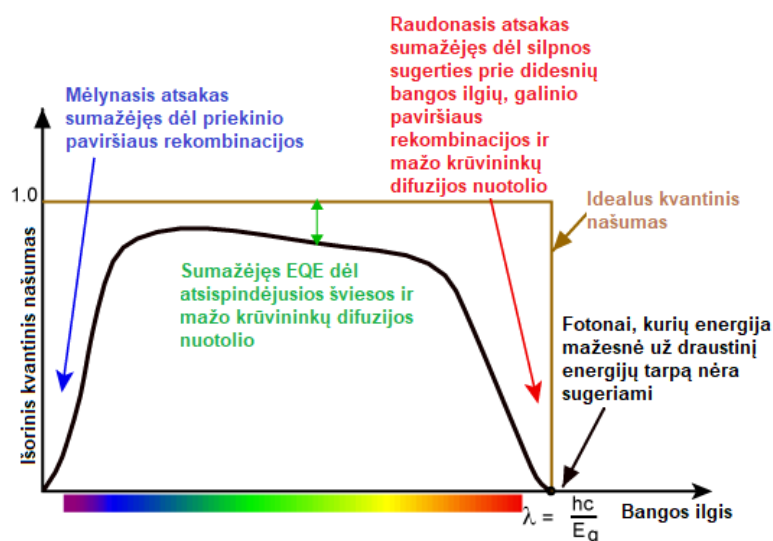
# 4 Tyrimo metodai

## 4.1 Išorinio kvantinio našumo matavimas

Egzistuoja du kvantinio našumo tipai:

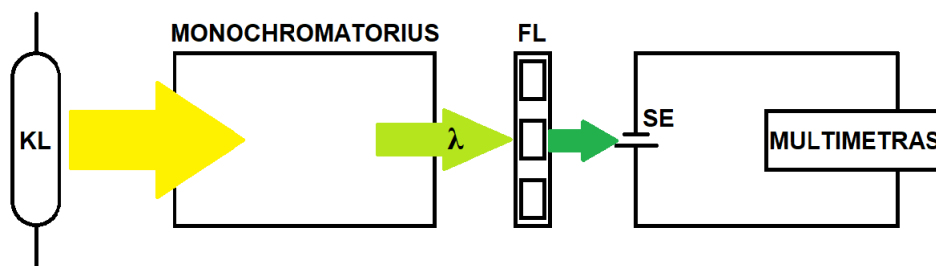
- Išorinis kvantinis našumas (EQE, angl. external quantum efficiency) yra saulės elemente surinktų krūvininkų skaičiaus ir į elementą kritusių fotonų skaičiaus santykis;
- Vidinis kvantinis našumas (IQE, angl. internal quantum efficiency) yra saulės elemente surinktų krūvininkų skaičiaus ir elemento aktyviam sluoksnyje sugertų fotonų skaičiaus santykis;

Vidinis kvantinis našumas visada bus didesnis už išorinį dėl EQE įskaitomų optinių nuostolių - pralaidumo ir atspindžio elemento struktūroje.



4.1 pav.: Tipinis kristalinio silicio saulės elemento išorinis kvantinis našumas ir EQE nuostoliai.

Nors idealiu atveju kvantinis našumas turi stačiakampio formos priklausomybę, kaip parodyta 4.1 pav., tačiau saulės elementuose EQE yra mažesnis dėl rekombinacijos reiškinių. Pavyzdžiui, priekinio paviršiaus pasyvacija turi įtakos krūvininkams fotogeneruotiems arti paviršiaus, ir kadangi mėlyna šviesa yra sugerama labai arti paviršiaus, dėl paviršinės rekombinacijos mažėja kvantinis našumas "mėlynojoje" spektro dalyje. "Žalioje" spektro dalyje, kuomet fotonas bus sugeriamas elemento tūryje, dėl mažo krūvininkų difuzijos nuotolio per elemento tūrį, mažės tikimybė tam krūviui būti surinktam ir mažės EQE. "Raudonojoje" spektro dalyje stebimas kvantinio našumo sumažėjimas dėl krūvininkų, generuojamų prie galinio paviršiaus, rekombinacijos ir sumažėjusios sugerties.



4.2 pav.: Blokinė išorinio kvantinio našumo matavimo schema. KL - aukšto slėgio ksenoninė lempa, FL - filtrai

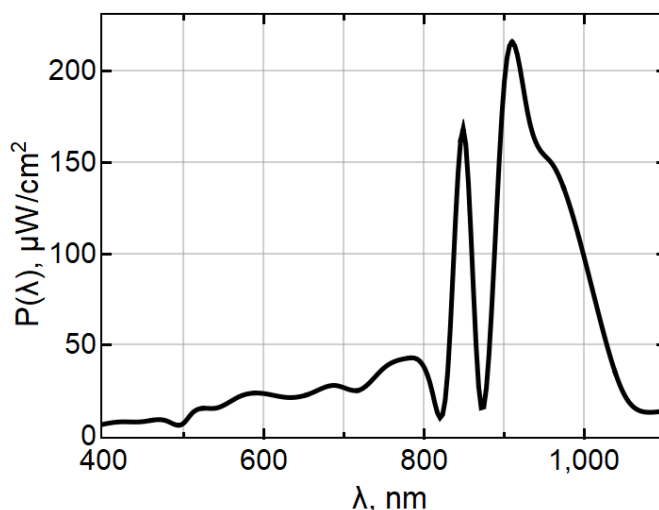
4.2 pav. pateikta šiame darbe naudoto kvantinio našumo matavimo stendo schema. Saulės elemento išorinis kvantinis našumas matuojamas apšviečiant jį monochromatine šviesa ir fiksuojant tuo bandiniu tekančią trumpo jungimo srovę  $I_{sc}$ . Darbe naudota aukšto slėgio ksenoninė lempa (KL), nufiltruoti antros ir trečios eilės difrakcijas iš monochromatoriaus buvo naudojami filtrai (FL). Tam, kad nustatyti EQE reikia atlikti spektrinio atsako matavimą:

$$SR(\lambda) = \frac{j_{sc}(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (4.1)$$

, čia  $P(\lambda)$  yra į bandinį krentančios monochromatinės šviesos galios tankis, o  $j_{sc}(\lambda)$  yra bandiniu tekančios srovės tankis. Šiame darbe naudojamos apšvietos spektrinis galios tankio pasiskirstymas pavaizduotas 4.3 pav. Žinant spektrinį galios tankį galima nustatyti išorinį kvantinį našumą:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} \cdot SR(\lambda). \quad (4.2)$$

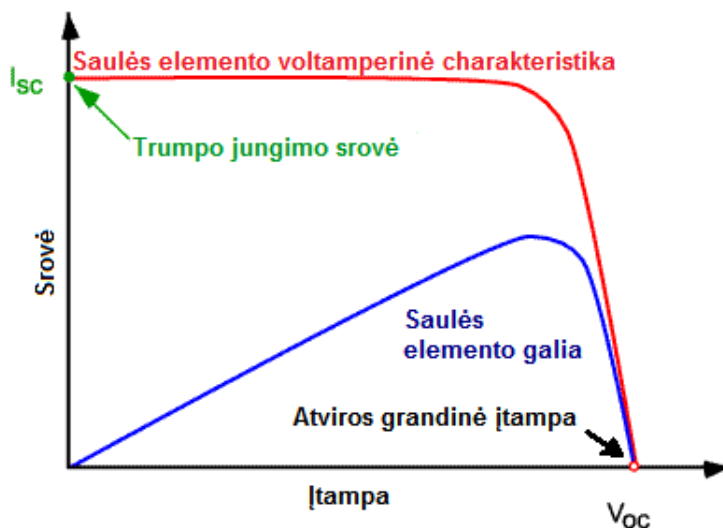
Čia  $h$  yra planko konstanta,  $c$  - šviesos greitis,  $q$  - elementarusis krūvis ir  $\lambda$  - bangos ilgis.



4.3 pav.: Darbe naudoto apšvietimo spektrinis galios tankio pasiskirstymas.

## 4.2 Saulės elemento charakteristikų analizė

Pagrindiniai saulės elemento parametrai, tuo pačiu ir efektyvumas, gali būti nustatyti iš elemento voltamperinių charakteristikų. Tipinė voltamperinė charakteristika pavaizduota 4.4 pav.



4.4 pav.: Tipinė saulės elemento VACH su maksimalios galios kreive

Pavaizduota trumpo jungimo srovė  $I_{SC}$  yra srovė tekanti per saulės elementą, kai įtampa tarp jo kontaktų yra 0 V. Trumpo jungimo srovė atsiranda tik iš fotoefekto sugeneruotų krūvininkų. Idealiai saulės elementui trumpo jungimo srovė būtų lygi fotoefekto sugeneruotų krūvininkų srovei, kai nėra jokių nuostolių. Trumpo jungimo srovė yra didžiausia iš saulės elemento išgaunama srovė. Idealaus saulės elemento trumpo jungimo srovė priklauso nuo - saulės elemento ploto, šviesos tenkančios elementui intensyvumo ir tos šviesos spektro.

Atviros grandinės įtampa 4.4 pav. pažymėta  $V_{OC}$ , tai įtamos vertė, ties kuria srovė elementu neteka ir perovskitinėse celėse ją apsprendžia energijų skirtumas tarp elektronų pernašos fermi lygmens ir HOMO lygmens skylių pernašos sluoksnyje.

Užpildos koeficientas (FF-Fill factor), tai maksimalios saulės elemento galios koeficientas, kuris aprašomas:

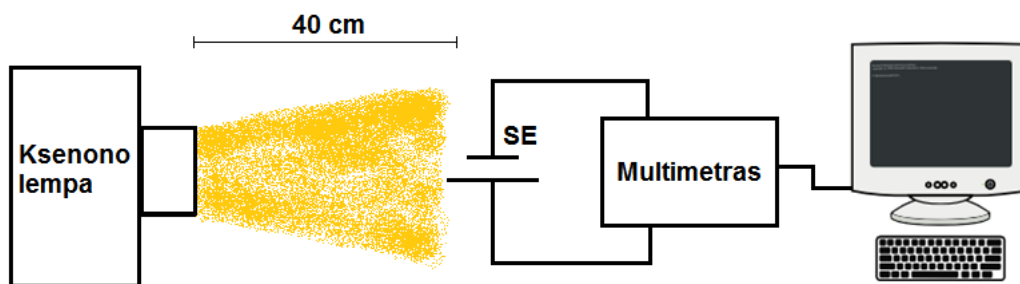
$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{SC} V_{OC}} \quad (4.3)$$

Elemento efektyvumas su užpildos koeficientu siejasi taip:

$$\eta = \frac{I_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (4.4)$$

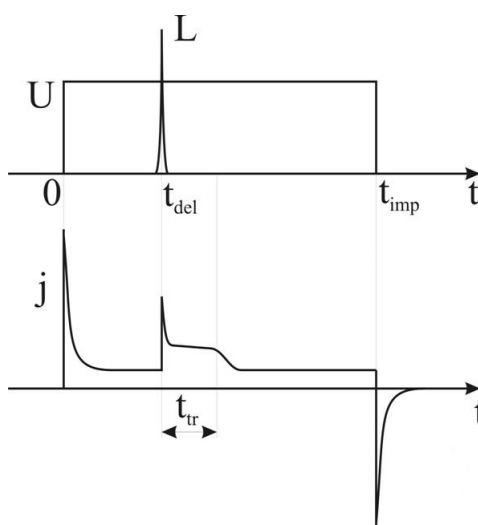
Čia  $P_{in}$  yra krintančios į elementą šviesos galios tankis. Tipinis galios tankis yra  $100 \text{ mW/cm}^2$ , tokį galios tankį standartiniame AM1.5 saulės šviesos spektre išskiria šiame darbe naudojamas saulės imitatorius.

Voltamperinės saulės elementų charakteristikos buvo matuojamos apšviečiant elementą 40 cm atstumu nuo šviesos šaltinio - ksenoninės lempos, kaip pavaizduota 4.5 pav. Įtampa ir tekanti per saulės elementą (SE) srovė fiksuojami multimetru.



4.5 pav.: Saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimo schema

### 4.3 Lėkio trukmės metodas

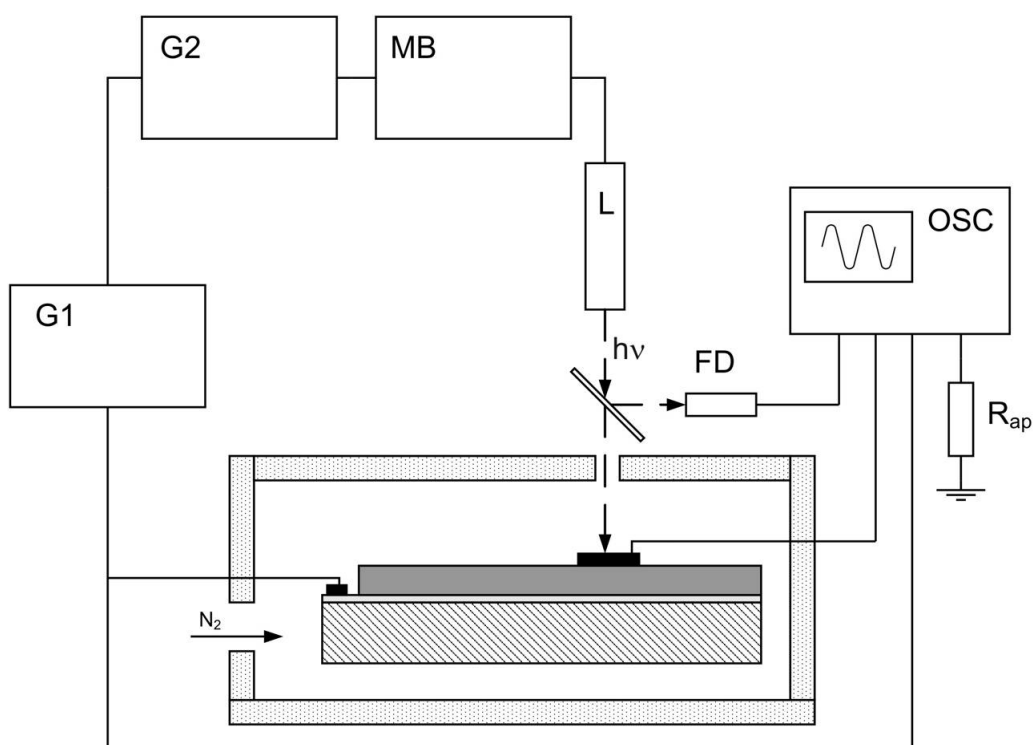


4.6 pav.: Lazerio (L) bei generatoriaus įtampos (U) impulsai ir TOF srovės (j) kinetika bandinyje.

Lėkio trukmės (time of flight -TOF) metodas, kurį pirmasis aprašė R. G. Kepler [29], yra vienas iš pagrindinių ir dažniausiai naudojamų metodų krūvininkų dreifinio judrio nustatymui mažo laidumo ir judrumo fotojautriose medžiagose, tokiose kaip amorfiniai puslaidininkiai bei organinės medžiagos. Šiuo metodu dažnai yra atliekami saulės baterijų fotoelektrinių savybių tyrimai. Metodas yra pagrįstas fotogeneruotų krūvininkų dreifo trukmės matavimu pastoviam vienaščiame elektriniame lauke. Pastovus elektrinis laukas yra prijungiamas prie tiriamosios sluoksninės struktūros ir po tam tikros laiko trukmės  $t_{del}$  struktūra per pusiauskaidrų elektrodą yra apšviečiama trumpu stipriai sugeriamu šviesos impulsu  $L$ . Įvykus fotogeneracijai krūvininkai pradeda judėti, judėjimo kryptis priklauso nuo prijungtos įtampos poliarumo, vieno ženklo fotogeneruotų krūvininkų paketas pradeda dreifuoti per visą bandinį, o priešingo ženklo krūvininkai - link artimesniojo apšviesto kontakto. Pastarųjų įnašas į bendrą srovę mažas, nes jie keliauja trumpą atstumą. Fotosrovė teka, kai bandiniu juda fotogeneruotų krūvininkų paketas, krūvininkų paketui perėjus per visą bandinį ir pasiekus priešingą kontaktą, srovė, tekanti per bandinį staigiai sumažėja. Trukmė nuo fotogeneracijos momento iki krūvininkų paketo kelionės pabaigos vadinama lėkio trukme  $t_{tr}$  ir iš jos vertės, žinant prijungtą įtampą  $U$  ir bandinio storį  $d$  galima rasti krūvininkų dreifinį judrį:

$$\mu = \frac{d^2}{U t_{tr}}. \quad (4.5)$$

Idealiu atveju tranzito laikas yra aiškiai matomas (4.6.pav). Deja, realiu atveju fotogeneruoti krūvininkai keliauja skirtingą atstumą iki tolimesnio kontakto (skyllių atveju – katodo, elektronų – anodo), o be to ir krūvininkų pernaša organiniuose sluoksniuose yra dispersinė. Taigi, visa tai gali lemti sunkiai pastebimą tranzito laiką. Tokiu atveju tranzito laikas yra nustatomas dviguboje logaritminėje skalėje. Priklausomai nuo apkrovos varžos  $R_{ap}$  (4.7.pav), TOF matavimai gali būti atliekami diferenciniame ( $\tau_{RC} \ll t_{tr}$ , kur  $\tau_{RC}$  yra el. grandinės laiko konstanta) arba integriniame ( $\tau_{RC} \gg t_{tr}$ ) režime. Taip pat priklausomai nuo bandinio storio ir bandinio aktyviosios srities sugerties koeficiento  $\alpha$ , TOF skirstoma į paviršinę ( $\alpha d \gg 1$ ) ir tūrinę sugerties ( $\alpha d \ll 1$ ). Svarbu pabrėžti, kad būtina TOF sąlyga yra  $t_{tr} \ll \tau_{\sigma}$ , čia  $\tau_{\sigma}$  yra Maksvelo relaksacijos trukmė,  $\tau_{\sigma} = \epsilon \epsilon_0 / \sigma$ ,  $\sigma$  – bandinio aktyviosios srities laidumas.



4.7 pav.: Lėkio trukmės metodo schema: G1- stačiakampių impulsų formos įtampos generatorius (U), G2- generatorius skirtas užlaikyti šviesos impulso įtampos atžvilgiu ( $t_{del}$ ), OSC- skaitmeninis oscilografas, L- šviesos šaltinis, gebantis generuoti trumpus šviesos impulsus,  $R_{ap}$ - apkrovos varža, FD- fotodiodas skirtas signalo ir šviesos impulso sinchronizacijai, MB- lazerio maitinimo blokas. Bandinys laikomas dėžėje ir aušinamas azoto dujomis.

Taipogi krūvininkų judrio nustatymui reikalingas diferencinis režimas ir paviršinė sugertis. Tam, kad būtų atliekama paviršinė sugertis, bandinio aktyviosios srities storis turi būti ne mažesnis nei  $1 \mu\text{m}$ .

Vienas iš svarbiausių medžiagos parametru, galinčių nusakyti jos tinkamumą fotoelektriniams prietaisams yra krūvininkų judrio ir gyvavimo trukmės sandauga  $\mu\tau$ . Šią sandaugą galima išmatuoti Hechto kreivės metodu. Šis metodas remiasi surinkto fotogeneruoto krūvio  $Q_S$  priklausomybės nuo prijungtos įtampos U (Hechto kreivės) matavimu. Surinktas krūvis yra lygus pratekėjusios per trukmę

$t_{tr} = d^2/\mu U$  srovės integralui pagal laiką:

$$Q_s = S \int_0^{t_{tr}} j(t) dt = \frac{Se\mu U}{d} \int_0^{t_{tr}} n(t) dt = Q_0 \frac{\mu\tau U}{d^2} \left( 1 - e^{-\frac{d^2}{\mu\tau U}} \right), \quad (4.6)$$

čia  $Q_0 = eSdn_0$  - visas generuotas krūvis. Didindami prie bandinio prijungtą įtampą  $U$  galime pasiekti režimą, kai surinktas krūvis praktiškai nebedidėja ( $Q_s \approx Q_0$ ). Tuomet, suradę įtampą  $U_1$ , prie kurios surinktas krūvis yra  $(1 - 1/e)Q_0 \approx 0,63Q_0$ , ir kuriai esant fotogeneruotų krūvininkų paketas be ženklios rekombinacijos pasieks neapšviestą elektrodą, galime rasti sandaugą  $\mu\tau$ ,

$$\mu\tau = \frac{d^2}{U_1}. \quad (4.7)$$

### 4.3.1 Erdvinio krūvio ribotos srovės režimas ir bimolekulinės rekombinacijos koeficiento nustatymas

Kuomet fotogeneruotų krūvininkų yra daugiau nei yra krūvio sukaupta kon taktuose ( $Q_0 \gg CU$ ), pradinio laiko momentu pajudės ne visi krūvininkai, o tik krūvis, lygus  $CU$ , kiti liks fotogeneracijos srityje. Elektrinis laukas, kuriame juda šis krūvininkų paketas, tolydžio stiprėja, nes prijungta išorinė įtampa yra pastovi, tačiau ji tenka vis mažesnei bandinio daliai. Taigi, pradinis krūvininkų paketas judės greitėdamas, nusinešdamas su savimi elektrinio lauko linijas, bandinio talpa išaugs ir padaugės krūvio kontaktuose, tokiu būdu po truputi daugės krūvininkų galinčių judėti. Taigi, pagrindinė krūvininkų dalis pasieks elektrodą per trukmę  $t_1 < t_{tr}$ , ir bus stebimas fotosrovės maksimumas, kuris eksperimentiškai yra lengvai pastebimas ir naudojamas judrio nustatymui. Dalis likusiųjų fotogeneracijos srityje krūvininkų rekombinuoja, kita dalis pajuda po laiko  $t_1$  ir yra ištraukiami iš bandinio. Tokiu būdu erdvinio krūvio ribotos srovės (EKRS) kinetika ir ištraukto krūvio kiekis priklauso nuo krūvininkų rekombinacijos greičio. Tarkim, krūvininkų fotogeneracija yra tūrinė. Tuomet, kai  $Q_0 \gg CU$ , srovė per bandinį bus apribota ne erdvinio krūvio, bet išorinės varžos ir bus pastovi tol, kol visos fotogeneruotas krūvis bus ištrauktas. Galima sakyti, kad tekanti srovė mažina fotogeneruotų krūvininkų rezervuaro geometrinius matmenis (plotį), o rekombinacija - krūvininkų tankį jame. Panagrinėsime skirtingų rekombinacijos tipų įtaką krūvininkų ištraukimo trukmei  $t_e$  ir ištrauktų krūvininkų kiekiui  $Q_e$ .

Plonas bandinys, kurio  $\alpha d < 1$ , laiko momentu  $t = 0$ , apšviečiamas trumpu lazerio impulsu, kuris sukuria krūvininkų rezervuarą. Jeigu šviesos intensyvumas  $L$  didelis, elektrinis laukas ekranuojamas ir krūvininkų rekombinacija vyksta rezervuare, kuriame elektrinio lauko stipris  $E = 0$ . Esant monomolekulinei rekombinacijai krūvininkų tankis keičiasi taip:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau}; \quad (4.8)$$

$$n(x, t) = -L\alpha e^{\alpha x} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4.9)$$

Formulėje (4.9) suintegruojam krūvininkų kiekį per visą bandinio storį:

$$N(t) = \int_0^d n(x, t) dx = L\alpha e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^d e^{\alpha x} dx = Le^{-\frac{t}{\tau}} (1 - e^{-\alpha d}), \quad (4.10)$$

čia  $N(t)$  - krūvininkų skaičius. Formulė (4.10) yra krūvininkų skaičiaus priklausomybė nuo laiko. Kita vertus krūvininkai yra ištraukiami iš bandinio. Visi krūvininkai bus ištraukti per ekstrakcijos trukmę  $t_e$ , o ištrauktas krūvis bus ekstrakcijos srovės integralas per visą šią trukmę:

$$N(t) = \frac{1}{e} \int_0^{t_e} j(t) dt. \quad (4.11)$$

Visas likęs nerekombinavęs krūvis bus ištrauktas, taigi

$$eLe^{-\frac{t_e}{\tau}} (1 - e^{-\alpha d}) = Q_e. \quad (4.12)$$

Iš pastarosios formulės galima išreikšti ekstrakcijos trukmę:

$$t_e = \tau \ln \left( \frac{eL(1 - e^{-\alpha d})}{Q_e} \right). \quad (4.13)$$

Matome, kad monomolekulinės rekombinacijos atveju ekstrakcijos laikas  $t_e$  yra proporcingas žadinančios spinduliuotės intensyvumo  $L$  logaritmui.

Bimolekulinės rekombinacijos režimo atveju, kuris gali būti pasiektas kai šviesos intensyvumas  $L$  labai didelis, krūvininkų rezervuare rekombinacija vyksta pagal dėsnį:

$$\frac{dn}{dt} = -Bn^2, \quad (4.14)$$

$$n(x, t) = \frac{1}{\frac{1}{L\alpha e^{\alpha x}} + Bt}. \quad (4.15)$$

Čia  $x$  - atstumas nuo bandinio paviršiaus, kuriame vyksta fotogeneracija. Suintegravę (4.15) gauname krūvininkų kiekį visame bandinio storyje:

$$N(t) = \int_0^d n(x, t) dx = \frac{1}{Bt\alpha} \left[ \ln \left( \frac{1 + \frac{1}{BtL\alpha}}{1 + \frac{1}{BtL\alpha} e^{\alpha d}} \right) + \alpha d \right]. \quad (4.16)$$

Išskaitydami sąlygą  $L \rightarrow \infty$  (4.16) galime perrašyti paprasčiau:

$$N(t) = \frac{d}{Bt}. \quad (4.17)$$

Vėlgi, kadangi visas likęs nerekombinavęs krūvis bus ištrauktas, tai

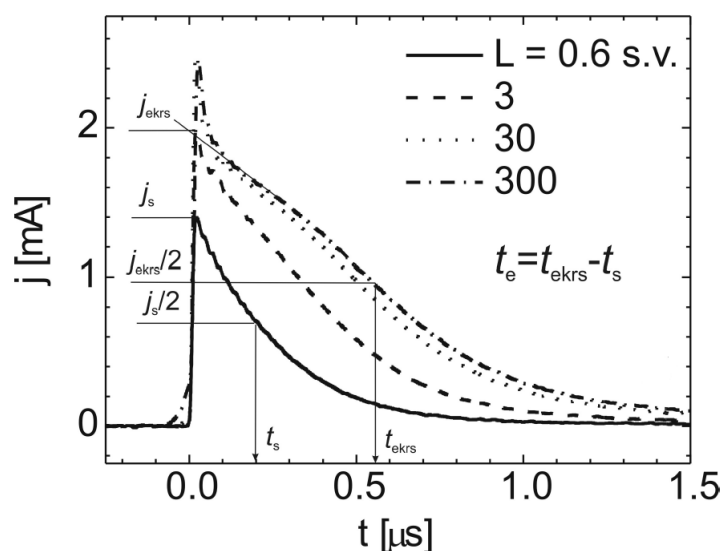
$$\frac{d}{Bt_e} = \frac{1}{e} \int_0^{t_e} j(t) dt. \quad (4.18)$$



Iš (4.18) formulės išreiškiam bimolekulinės krūvininkų rekombinacijos koeficientą:

$$B = \frac{edS}{t_e \int_0^\infty I dt}, \quad (4.19)$$

čia  $S$  - bandinio kontakto plotas,  $I$  - srovė tekanti per bandinį. Matome, kad bimolekulinės rekombinacijos koeficientą galime lengvai paskaičiuoti, žinodami ištrauktą krūvį ir jo ekstrakcijos trukmę. Iš (4.19) formulės taip pat išplaukia, kad esant bimolekulinei krūvininkų rekombinacijai ir galiojant  $L \rightarrow \infty$  sąlygai, ekstrakcijos trukmė nepriklauso nuo žadinančios spinduliuotės intensyvumo, tuo tarpu pagal (4.13) išraišką monomolekulinės rekombinacijos atveju  $t_e \propto \ln L$ . Taigi, jei didindami lazerio impulso intensyvumą pastebime, kad  $t_e$  nuo jo nebeprislauso, galime sakyti, kad galioja (4.19) formulė ir galime rasti bimolekulinės rekombinacijos koeficientą  $B$ . 4.8 pav. parodytos tipinės srovės kinetikos, kuriose akivaizdžiai matyti tiek  $Q_e$ , tiek  $t_e$  verčių įsisotinimui didėjant spinduliuotės intensyvumui  $L$ .



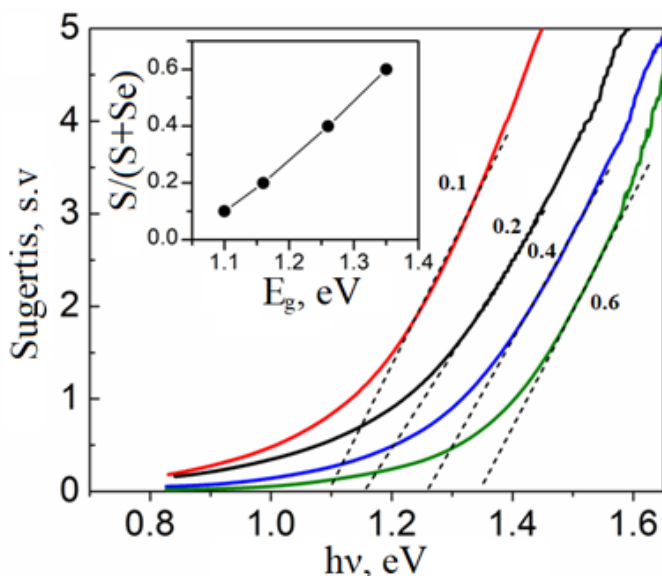
4.8 pav.: Bimolekulinės rekombinacijos matavimo srovės kinetikos prie skirtingų spinduliuotės intensyvumų su ištraukimo trukmės  $t_e$  nustatymo būdu.

## 5 Rezultatai ir jų aptarimas

### 5.1 FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/Spiro/Ag konfigūracijos saulės elementai

Dalina FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/Spiro/Ag architektūros saulės elementų gamyba su skirtingais Se kiekiais buvo atlikta ir CZTSSe elementų santykiai, bei sugerties spektrai buvo nustatyti molekulinį darinių skyriaus M. Franckevičiaus ir V. Pakšto grupės. CdS buferinis sluoksnis padengtas cheminės vonelės būdu, CZTS buvo suformuotas pirolizės purškiant būdu, selenizacija su skirtingais Se kiekiais buvo atlikta Ar dujų atmosferoje. Ag 50 nm elektrodo terminį užgarinimą, elementų TOF ir srovės-įtampos matavimus atlikau cheminės fizikos institute.

Sieros ir seleno santykiai nustatyti XRD, Ramano spektroskopijos ir EDX metodais (5.1 lent.) yra panašūs ir tai rodo, kad selenas buvo efektyviai įtrauktas į CZTS gardelę selenizacijos metu. Didėjant Se kiekiui kitų elementų santykiai nekinta, tai perša išvadą, jog selenizacija nekeičia kristalinės CZTS struktūros.



5.1 pav.: CZTSSe sluoksnių su skirtingais S/(S+Se) santykiais((1) - 0.1, (2) - 0.2, (3) - 0.4, (4) - 0.6) sugerties spektrai.

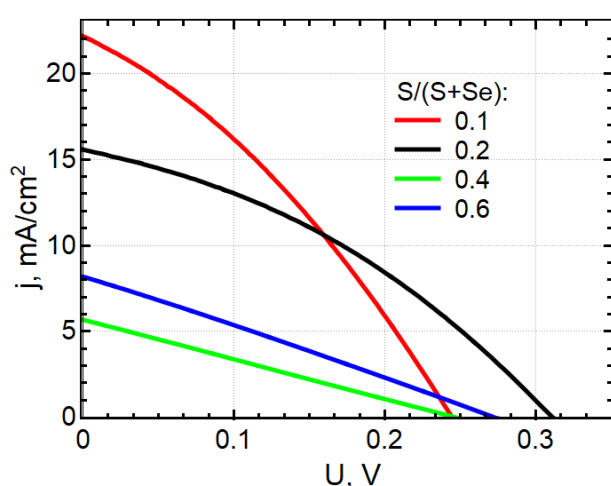
5.1 lentelė: S/(S+Se) santykiai nustatyti XRD, EDX ir Ramano spektroskopija.

S/(S+Se)			Elementų santykiai		
XRD	RAMAN	EDX	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn
0,1	0,09	0,12	0,84	1,10	1,76
0,2	0,16	0,18	0,83	1,10	1,75
0,4	0,37	0,39	0,85	1,11	1,80
0,6	0,56	0,58	0,86	1,12	1,83

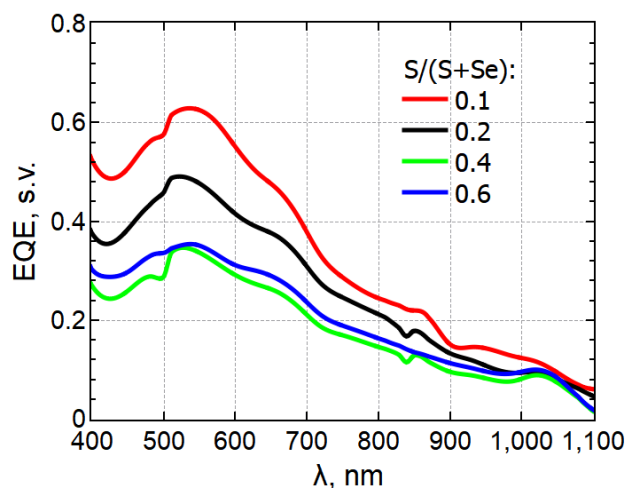
Iš sugerties spektrų CZTSSe sluoksniams (5.1 pav.) matyti stipri draustinio tarpo priklausomybė nuo Se kiekio. Didėjant seleno kiekiui, sugerties kraštas slenkasi ir mažesnių energijų pusę, dėl draustinio juostų tarpo siaurėjimo. Taip pat matyti, kad draustinis tarpas siaurėja tiesiškai, augant Se kiekiui nuo 1,35 iki 1,1 eV. Stebimos "uodegos" ties sugerties kraštu atsiranda dėl didelio pagavimo lygmenų tankio arti kažkurios iš juostų, tai sukelia draustinių energijų tarpo siaurėjimą, tą lemia Cu/Zn netvaros CZTSSe, kuri yra stebima net ir aukštos kokybės sluoksniuose [30]. Dėl tos pačios priežasties stebimos ir mažos atviros grandinės įtampos CZTSSe saulės elementuose.

5.2 lentelė: CZTSSe saulės elementų su skirtingais Se kiekiais parametrai nustatyti iš 5.2 pav. charakteristikų.

S/(S + Se)	$\eta$ , %	FF, %	$j_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$U_{oc}$ , mV	$R_s$ , $\Omega$ cm <sup>2</sup>	$R_{sh}$ , $\Omega$ cm <sup>2</sup>
<b>0,1</b>	1,77	32,50	22,14	246	44,79	19,65
<b>0,2</b>	1,72	35,42	15,56	312	96,41	45,06
<b>0,4</b>	0,346	25,50	5,59	243	47,89	43,93
<b>0,6</b>	0,579	26,40	8,14	269	46,61	35,72



(a)

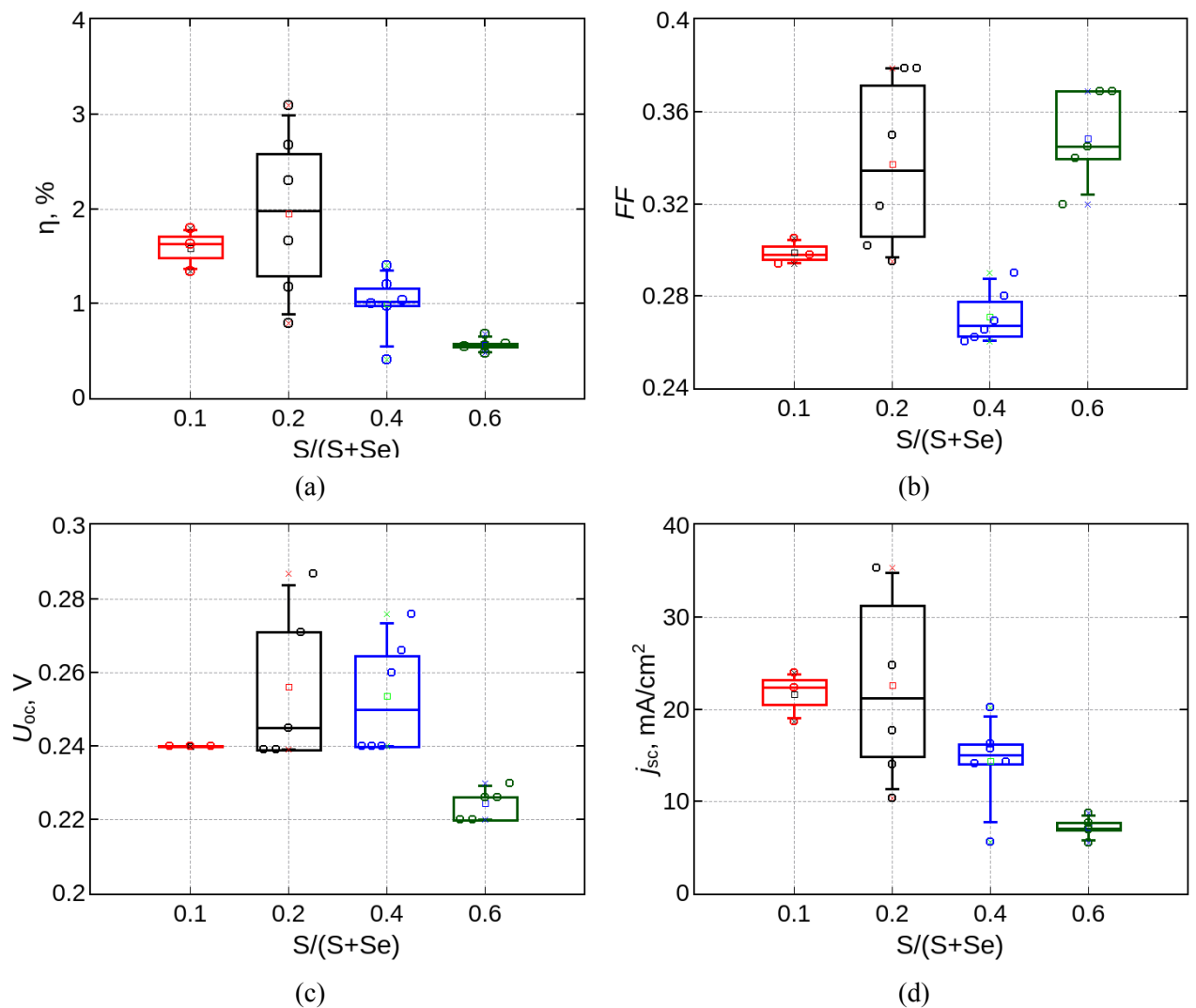


(b)

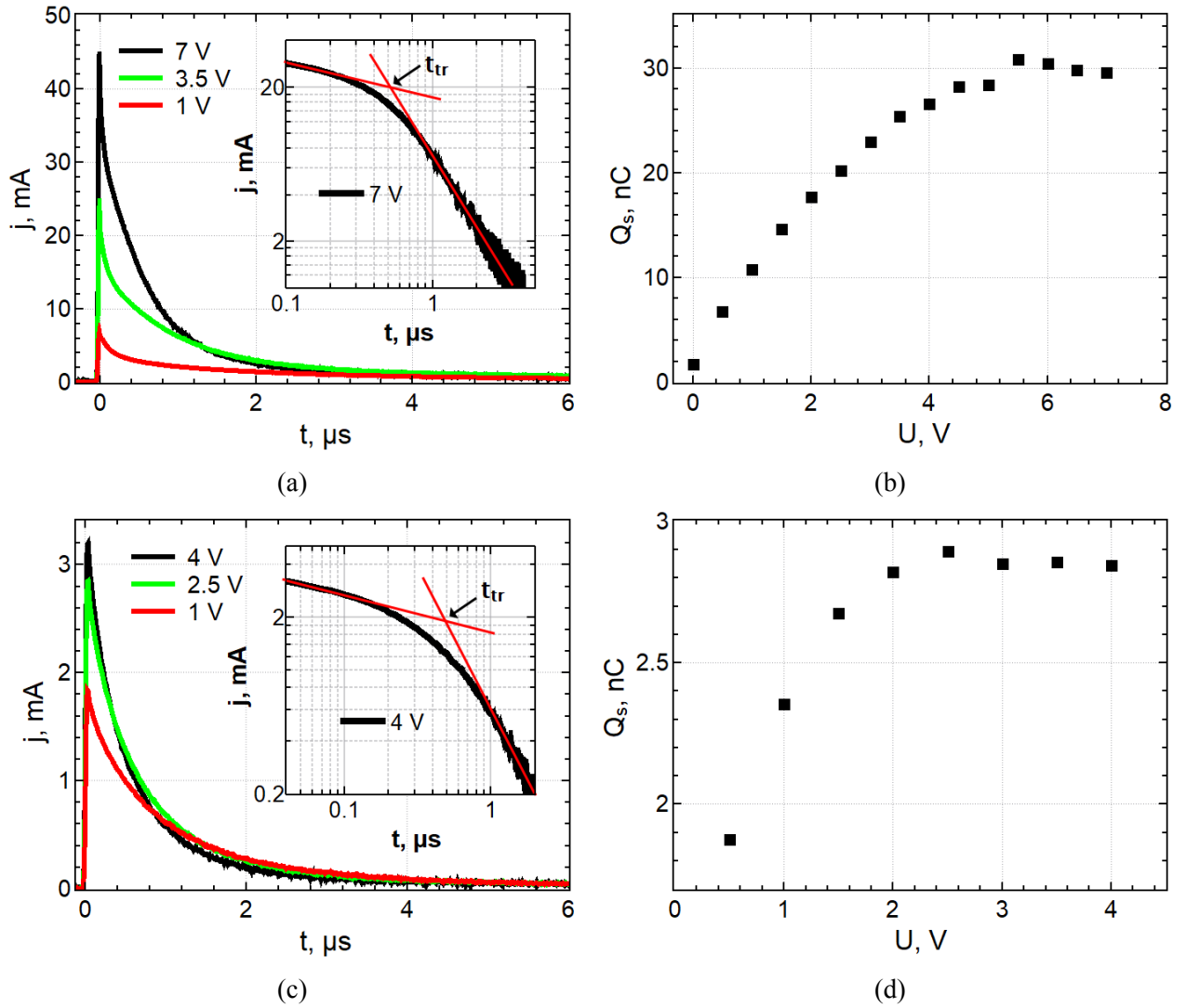
5.2 pav.: CZTSSe elementų su skirtingais seleno kiekiais srovės-įtampos charakteristikos (a) ir išorinio kvantinio našumo kreivės (b).

Elementų srovės-įtampos charakteristikos ir išorinis kvantinis našumas pateikti 5.2 pav. Statistinis visų pagamintų elementų parametru pasiskirstymas pateiktas 5.3 pav. Kaip matyti, atviros grandinės

įtampa elemente beveik nepriklauso nuo seleno kiekio CZTSSe, kaip ir užpildos koeficientas, kurio verčių išsibarstymas tarp 0,26 ir 0,37 priklauso tik nuo gamybos sąlygų netobulumo, ką byloja ir didelės nuoseklios ir mažos šuntuojančios varžos, kurių įtaka matoma mažame užpildos koeficiente ir atviros grandinės įtampose atitinkamai, tai reiškia dideles kontaktų varžas ir tekančios srovės nuostolius. Kita vertus, trumpo jungimo srovė ženkliai auga didėjant seleno kiekiui, kaip ir elemento našumas, nulemtas didėjančios trumpo jungimo srovės. Nors geriausias elementas su 3,1 % efektyvumu buvo pagamintas  $S/(S + Se) = 0,2$  santykiu, tačiau vidutinis konversijos našumas didėja augant seleno kiekiui. Iš išorinio kvantinio našumo kreivių matyti, kad didžiausias našumų skirtumas elementams su skirtingu Se kiekiu pasireiškia 400 - 700 nm intervale, kur matoma panaši našumų augimo tendencija didėjant Se kiekiui. Artėjant į ilgabangę sritį (700 - 1100 nm) skirtumas našumuose mažėja, dėl CZTSSe sugerties profilio.



5.3 pav.: CZTSSe saulės elementų parametų stačiakampės pasiskirstymo diagramos skirtingiems  $S/(S+Se)$  santykiams.



5.4 pav.: TOF diferencialinio režimo 0,1 S/(S+Se) (a ir b) ir 0,2 S/(S+Se) (c ir d) santykio CZTSSe 1  $\mu$ m storio saulės elemento skylinio laidumo srovės kinetika, skylių tranzito trukmės nustatymas iš dvigubos logaritminės skalės ir surinkto fotogeneruoto krūvio ( $h^+$ ) priklausomybė nuo prijungtos išorinės įtampos.

Išmatuotos TOF skylių kinetikos elementams su 0,1 ir 0,2 S/(S + Se) santykiu pateiktos 5.4 (a ir c) pav. Naudota apkrovos varža  $R_{ap} = 50 \Omega$ . Esant dispersinei pernašai lėkio trukmę tiksliai nustatyti yra sunku, dėl to naudojama dviguba logaritminė skalė. Lėkio trukmės pažymėtos rodyklėmis. Iš Hechto kreivių (5.4 (b ir d) pav.) buvo nustatytos  $\mu\tau$  sandaugos skylėms. Gautos vertės pateiktos 5.3 lent.

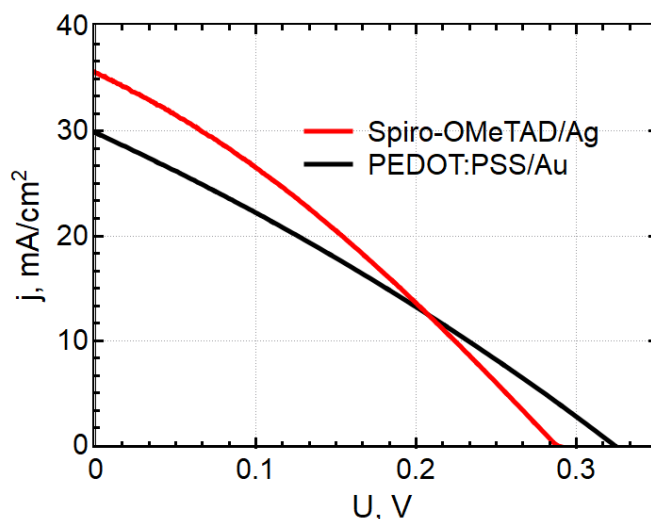
5.3 lentelė: Lėkio trukmės ir Hechto kreivių metodais nustatyti skirtingų Se kiekių CZTSSe saulės elementų elektriniai parametrai.

S/(S + Se)	$t_{tr}, ns$	$\mu, cm^2/Vs$	$\mu\tau, cm^2/V$
<b>0,1</b>	532	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-9}$
<b>0,2</b>	504	$4,96 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-8}$

Iš nustatytų judrio verčių matyti, kad skylių judris yra ribojamas spiro-OMeTAD skylių pernašos sluoksnio, kadangi literatūroje aptinkamos CZTSSe ne vakuuminio būdu formuojamų sluoksnių ver-

tės yra 3-4 eilėmis didesnės [31], o šiame darbe TOF nustatyti skylių judriai eilės tikslumu atitinka literatūroje randamas LiTFSI legiruoto spiro-OMeTAD vertes [32]. Didžioji įtampos dalis matuojant krenta ant šio didesnę varžą turinčio sluoksnio, todėl stebimi skirtumai tarp skylinių judrių elementams su skirtingu Se kiekiu yra labiau nulemti gamybos proceso netobulumų.

## 5.2 FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/PEDOT:PSS/Au konfigūracijos saulės elementai



5.5 pav.: Geriausių CZTSSe saulės elementų su Spiro-OMeTAD ir su PEDOT:PSS skylių pernašos sluoksniais srovės-įtampos charakteristikos.

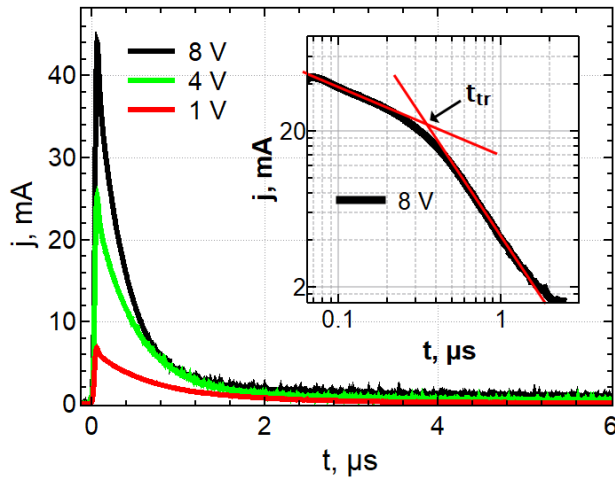
Kaip pakaitalas Spiro-OMeTAD viršutiniam elektrodui buvo išbandytas PEDOT:PSS kaip skylių pernašos sluoksnis. 5.5 pav. pateikiamos geriausių saulės elementų su skirtingais viršutiniais elektrodais srovės-įtampos charakteristikos, kurios parodo, kad naudojant PEDOT:PSS laimima didesnė įtampa lyginant su spiro-OMeTAD konfigūracija, tačiau pralaimima trumpo jungimo srovė ir konversijos našumas. Tačiau, dėl minimalaus našumo nuostolio ir pigesnės PEDOT:PSS alternatyvos, buvo naudojama konfigūracija su pastarąja medžiaga tolimesniems bandymams.

5.4 lentelė: CZTSSe saulės elementų parametrai su skirtingais skylių pernašos sluoksniais.

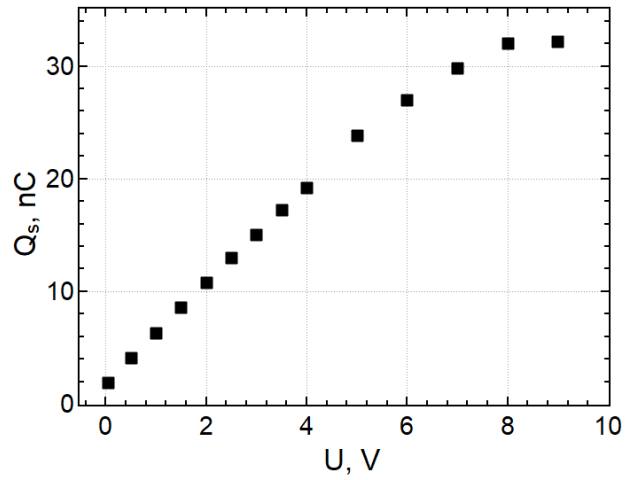
Skylių pernašos sluoksnis	$\eta$ , %	$FF$ , %	$j_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$U_{oc}$ , mV	$R_s$ , $\Omega$ cm <sup>2</sup>	$R_{sh}$ , $\Omega$ cm <sup>2</sup>
<b>PEDOT:PSS</b>	2,73	28,40	29,76	323	16,46	13,25
<b>Spiro-OMeTAD</b>	3,08	30,08	35,55	288	21,88	12,36

Toliau buvo atlikti lėkio trukmės matavimai elektronams. Čia viršutinio elektrodo pakeitimas įtakos elektronų judriui neturi, kadangi kita konfigūracijos dalis nesikeičia, o elektronų tranzitas stebimas per FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> struktūrą, esant paviršinei sugerčiai, 532 nm bangos ilgio lazeriu šviečiant pro skaidrą PEDOT:PSS sluoksnį. Išmatuotos TOF elektronų kinetikos elementams su

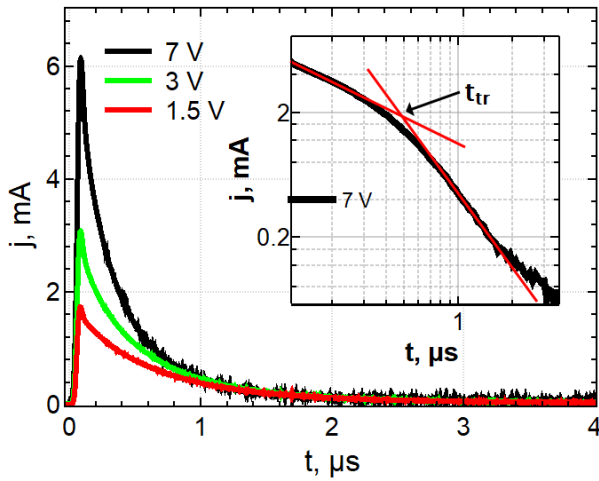
skirtingais  $S/(S + Se)$  santykiais ir Hechto kreivės pateiktos 5.6 pav. bei 5.7 pav. Naudota apkrovos varža  $R_{ap} = 50 \Omega$ . Nustatytos judrių vertės pateiktos 5.5 lentelėje.



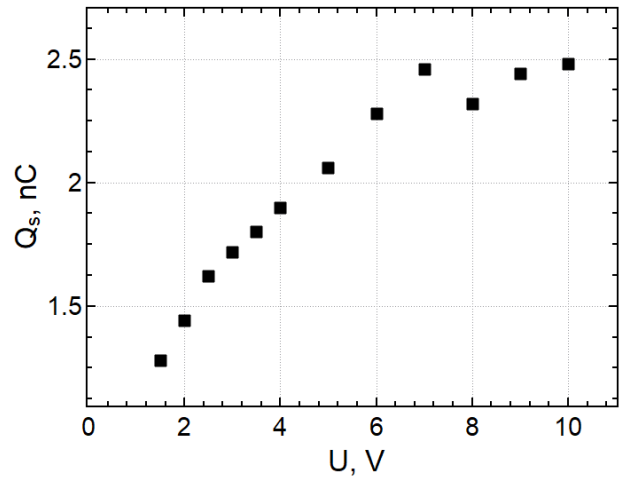
(a)



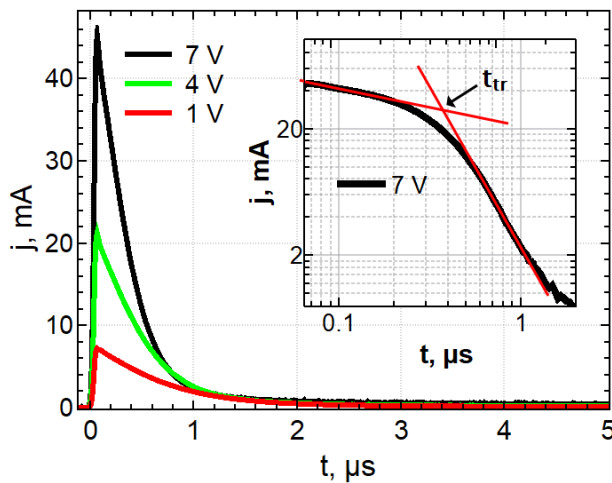
(b)



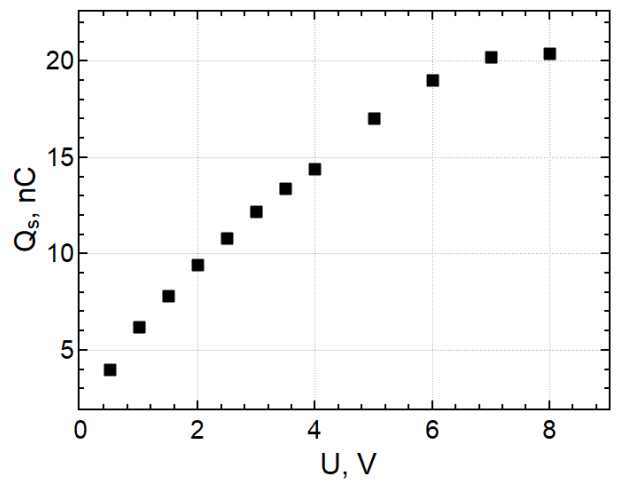
(c)



(d)

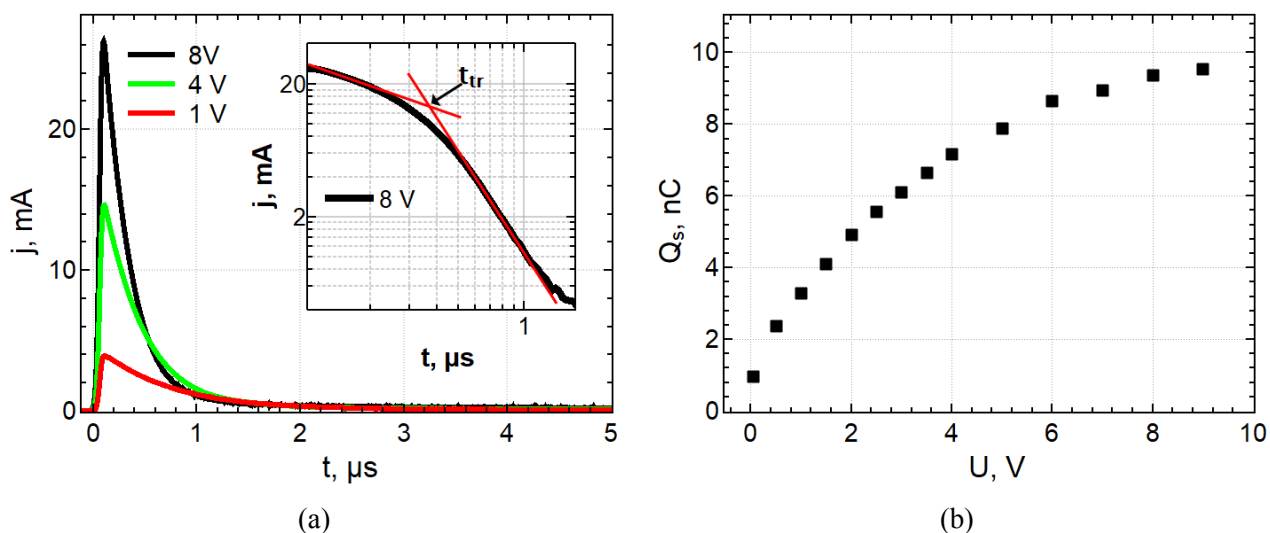


(e)



(f)

5.6 pav.: TOF diferencialinio režimo 0,1  $S/(S+Se)$  (a ir b), 0,2  $S/(S+Se)$  (c ir d), 0,4  $S/(S+Se)$  (e ir f) santykio CZTSSe 1  $\mu m$  storio saulės elemento elektroninio laidumo kinetika, elektronų tranzito trukmės nustatymas iš dvigubos logaritminės skalės ir surinkto fotogeneruoto krūvio ( $e^-$ ) priklausomybė nuo prijungtos išorinės įtampos.



5.7 pav.: TOF diferencialinio režimo 0,6 S/(S+Se) santykio CZTSSe 1  $\mu\text{m}$  storio saulės elemento elektroninio laidumo kinetika, elektronų tranzito trukmės nustatymas iš dvigubos logaritminės skalės (a) ir surinkto fotogeneruoto krūvio ( $e^-$ ) priklausomybė nuo prijungtos išorinės įtampos (b).

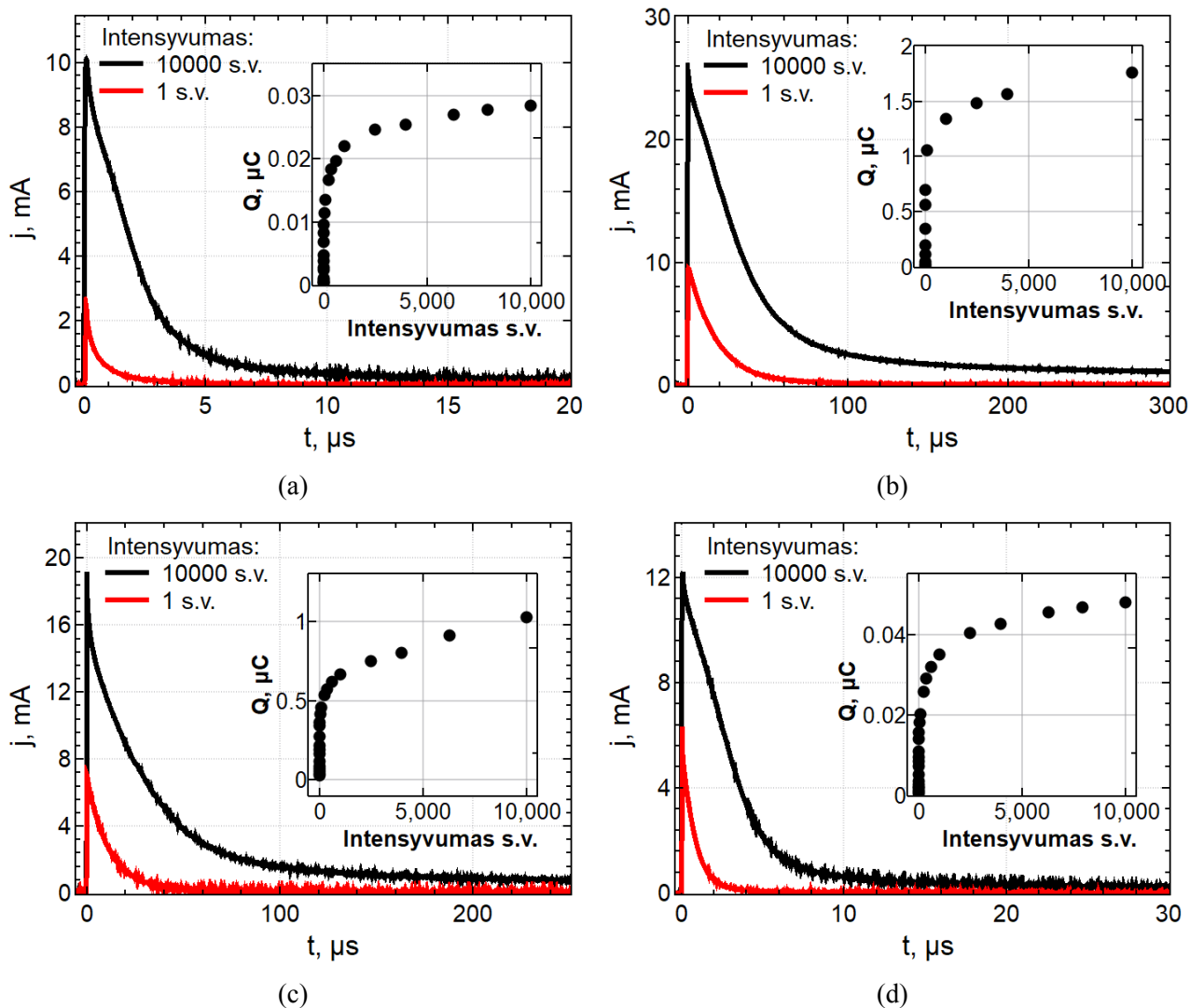
5.5 lentelė: Lėkio trukmės, Hechto kreivių ir erdvinio krūvio ribotos srovės metodais nustatyti skirtingų Se kiekių CZTSSe saulės elementų elektriniai parametrai.

S/(S + Se)	$B, \text{cm}^3/\text{s}$	$\mu_{e^-}, \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$\mu\tau, \text{cm}^2/\text{V}$
<b>0,1</b>	$2,65 \cdot 10^{-11}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-9}$
<b>0,2</b>	$4,32 \cdot 10^{-14}$	$2,94 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-9}$
<b>0,4</b>	$1,43 \cdot 10^{-13}$	$3,68 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$
<b>0,6</b>	$1,32 \cdot 10^{-11}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-9}$

Nustatytos judrių vertės elektronams beveik nekinta ir nerodo jokios priklausos nuo CZTSSe S/(S+Se) santykio, tačiau kaip ir minėta, šio sluoksnio judrio vertės yra 3-4 eilėmis didesnės, dėl to fotogeneruoti krūvininkai matavimo metu yra staigiai ištraukiami iš šio sluoksnio ir elektronų judris yra labiau ribojamas  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  struktūros, o matomi minimalūs skirtumai vertėse yra nulemti elementų gamybos proceso netobulumų.

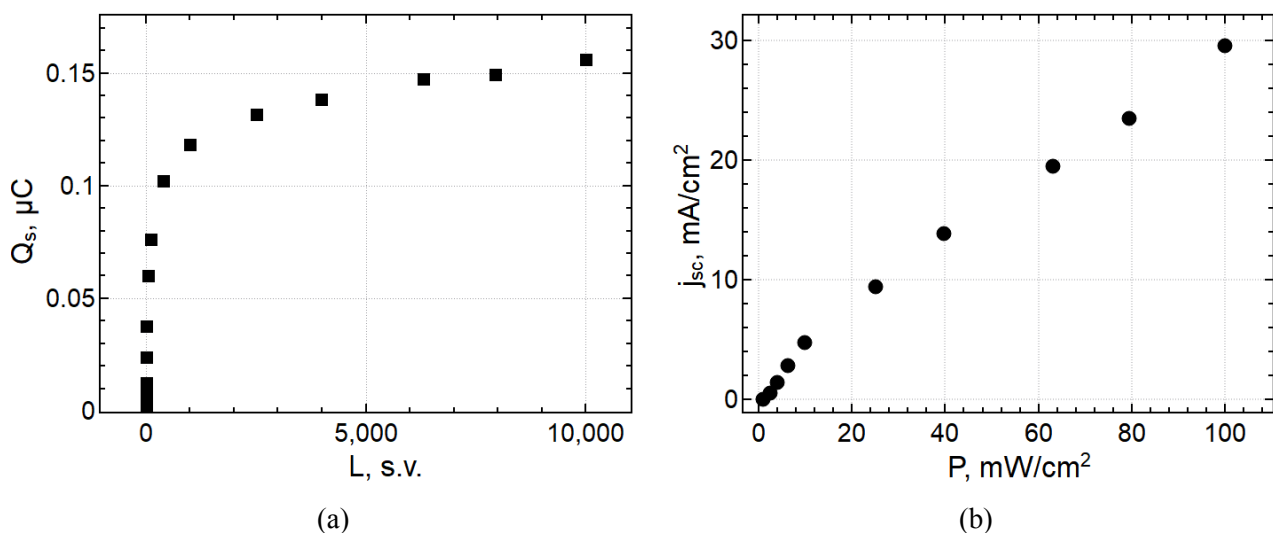
Siekiant pilnai charakterizuoti krūvio pernašą CZTSSe saulės elemente buvo atliekami bimolekulinės rekombinacijos koeficiento matavimai erdvinio krūvio ribotos srovės režime. Buvo matuojamos maksimalios fotosrovės signalo amplitudės priklausomybės nuo lazerio impulso intensyvumo, bimolekulinės rekombinacijos matavimo srovės kinetikos ir surinkto krūvio priklausomybės nuo lazerio apšvietos intensyvumo pateiktos 5.8 pav. Apskaičiuotos bimolekulinės rekombinacijos spartos vertės pateiktos 5.5 lentelėje. Iš rekombinacijos verčių išvelgti priklausos nuo CZTSSe S/(S+Se) taip pat negalima, ir tai galima taip pat priskirti prie dar neištobulinto elementų gamybos proceso paklaidų.





5.8 pav.: S/(S+Se): 0,1 (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), CZTSSe saulės elementų bimolekulinės rekombinacijos matavimo srovės kinetikos ir surinkto krūvio priklausomybės nuo lazerio apšvietos intensyvumo.

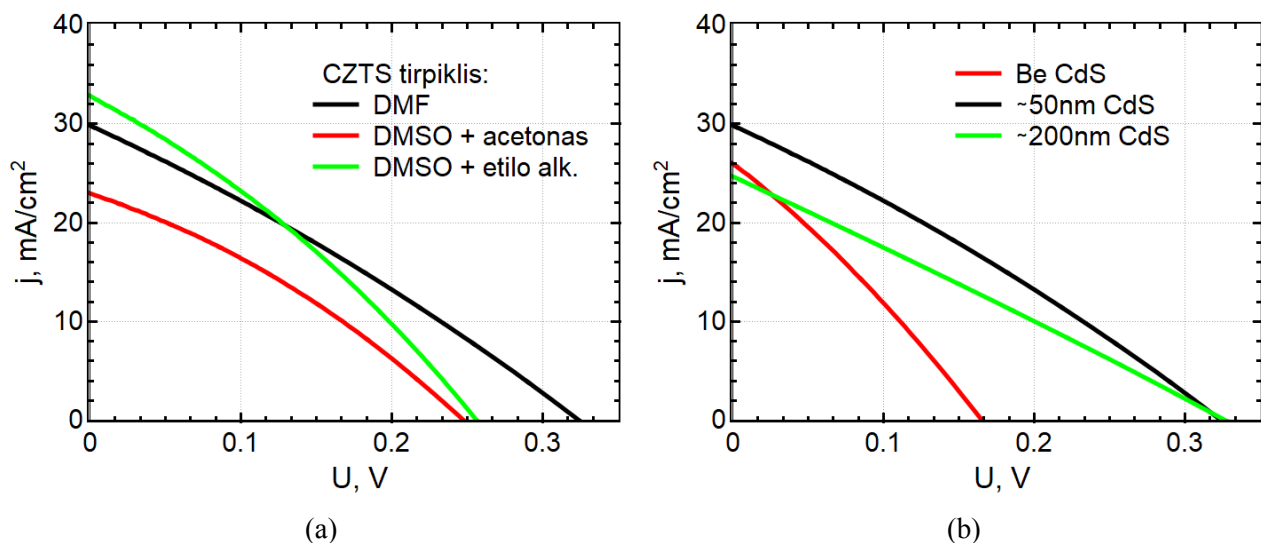
Tam, kad patikrinti bimolekulinės rekombinacijos įtaką saulės elementui normaliomis veikimo sąlygomis esant AM1,5 saulės spektro apšvietimui, buvo išmatuota trumpo jungimo srovės priklausomybė nuo apšvietos galios tankio, neutraliais filtrais keičiant AM1,5 spektro intensyvumą (5.9 (b) pav.). 5.9 (a) pav. pavaizduota surinkto krūvio priklausomybė nuo lazerio apšvietos intensyvumo, kuriame matomas surinkto krūvio sotinimasis prie didelių intensyvumų, tai reiškia ir srovės išitotinimą dėl pasireiškiančio bimolekulinės rekombinacijos indėlio ( $-Bn^2$ ) į fotogeneruotą srovę. Tokios pat tendencijos nesimato prie AM1,5 spektro apšvietimo 5.9 (b) pav. surinktoje srovėje, tai byloja, kad normaliomis elemento veikimo sąlygomis bimolekulinė rekombinacija nepasireiškia. Kaip ir tikėtasi, esant dideliame pagavimo lygmenų tankiui CZTSSe sluoksnyje, dėl Cu/Zn netvarkos, kur turėtų do-minuoti Shockley-Read rekombinacijos mechanizmas, bimolekulinės rekombinacijos sparta yra ne-ženkli. Tai reiškia, kad kol nėra sufotogeneruojama pakankamai krūvininkų ir nėra užpildomi visi pagavimo lygmenys, tol tarpjuostinės rekombinacijos indėlis yra menkas.



5.9 pav.: CZTSSe saulės elemento surinkto krūvio priklausomybė nuo 532 nm lazerio apšvietos intensyvumo (a) ir trumpo jungimo srovės priklausomybė nuo AM1,5 spektro integruoto galios tankio (b).

### 5.3 CZTS tirpiklių ir CdS sluoksnio įtaka CZTSSe saulės elementų elektriniams parametrams

Norint palyginti nevandeninių tirpiklių, naudojamų prekursoriuje prieš dengiant CZTS sluoksnius, įtaką saulės elemento veikimui, buvo naudojami dimetilsulfoksido (DMSO) acetone, DMSO etilo alkoholyje ir dimetilformamido (DMF) tirpikliai. Šie tirpikliai turi skirtingus klampumus, garavimo temperatūras ir turi savybę formuoti kompleksus su metalų jonais [33], todėl gali turėti įtaką CZTS sluoksnių kristalizacijai. Elementų gamintų su skirtingais tirpikliais srovės-įtampos charakteristikos pateiktos 5.10(a) pav.



5.10 pav.: CZTSSe saulės elementų srovės įtampos-kreivės panaudojus skirtingus CZTS tirpiklius (a) ir padengus skirtingo storio CdS buferinius sluoksnius (b).

Siekiant optimizuoti elementų konfigūracijas taip pat buvo pagaminta elementų serija su skirtingo storio CdS buferiniais sluoksniais, tam, kad nustatyti optimaliausią, elektrinių parametų atžvilgiu, sluoksnio storį. Šių elementų srovės-įtampos kreivės pateiktos 5.10(b) pav., iš jų nustatyti parametrai 5.6 lentelėje.

5.6 lentelė: CZTSSe saulės elementų elektriniai parametrai nustatyti iš 5.10 pav. charakteristikų.

CZTS tirpiklis, CdS storis	$\eta$ , %	$FF$ , %	$j_{sc}$ , $mA/cm^2$	$U_{oc}$ , $mV$	$R_s$ , $\Omega cm^2$	$R_{sh}$ , $\Omega cm^2$
<b>DMF, ~50 nm</b>	2,73	28,40	29,76	323	16,46	13,25
<b>DMSO acetone, ~50 nm</b>	1,79	31,53	22,96	248	25,85	16,23
<b>DMSO etilo alk., ~50 nm</b>	2,57	30,56	32,86	256	20,62	10,85
<b>DMF, be CdS</b>	1,22	28,33	26,18	164	8,13	7,23
<b>DMF, ~200 nm</b>	2,09	25,99	24,56	323	14,85	13,93

Iš nustatytų parametų matyti, kad CZTSSe saulės elementai gaminti naudojant DMF tirpiklį parodė geriausią našumą. Ir nors panaudojus DMSO etilo alkoholyje CZTS perkursoriuje galutinis saulės elementas turėjo per  $\sim 3 mA/cm^2$  didesnę trumpo jungimo srovę, didesnę indėlį į elemento našumą turėjo per  $\sim 70 mV$  didesnė atviros grandinės įtampa, prekursoriuje naudojant DMF.

Atsižvelgiant į CdS sluoksnio įtaką elektriniams parametrams, nustatyta, kad optimalus CdS storis yra 50 nm. Be šio buferinio sluoksnio prarandama 159  $mV$  atviros grandinės įtampos, kaip ir tikėtasi, dėl energijos juostų išsidėstymo ir p-i-n pobūdžio sandūros, CdS didina vidinį elektrinį lauką saulės elemente, dėl to net didinant CdS storį atviros grandinės įtampa visoje celėje nekinta. Tačiau, padidinus storį iki  $\sim 200$  nm pradeda kristi trumpo jungimos srovė, dėl šios priežasties formuoti CdS sluoksnį storesnį nei 50 nm nėra prasmės.

# Išvados

- Didinant seleno kiekį CZTSSe saulės elemente stebimas trumpo jungimo srovių ir konversijos našumo didėjimas, tačiau atviros grandinės įtampos ir užpildos koeficiento priklausomybė nuo Se nestebima.
- Kokybiškiausi CZTSSe sluoksniai buvo suformuoti naudojant dimetilformamidą CZTS prekursoriuje.
- Remiantis dabartiniais šio darbo tyrimais optimalus CdS sluoksnio storis CZTSSe elemento konfigūracijoje yra 50 nm.
- Darbe tirtuose CZTSSe saulės elementuose, esant AM1,5 standartiniam apšvietimui, dominuoja Shockley-Read rekombinacijos mechanizmas, o bimolekulinė rekombinacija nepasireiškia.

# Literatūra

- [1] Z. Yu, L. Sun, Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells, *Advanced Energy Materials* **5**(12), 1500213 (2015).
- [2] S. K. Wallace, D. B. Mitzi, A. Walsh, The Steady Rise of Kesterite Solar Cells, *ACS Energy Letters* **2**(4), 776–779 (2017).
- [3] D. Tang, Q. Wang, F. Liu, L. Zhao, Z. Han, K. Sun, Y. Lai, J. Li, Y. Liu, An alternative route towards low-cost  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells, *Surface and Coatings Technology* **232**, 53–59 (2013).
- [4] J. J. Scragg, T. Kubart, J. T. Wätjen, T. Ericson, M. K. Linnarsson, C. Platzer-Björkman, Effects of Back Contact Instability on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Devices and Processes, *Chemistry of Materials* **25**(15), 3162–3171 (2013).
- [5] L. El Chaar, L. Lamont, N. El Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**(5), 2165–2175 (2011).
- [6] NREL best research-cell efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
- [7] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**(1-4), 407–414 (1997).
- [8] S. Das, K. C. Mandal, R. N. Bhattacharya, Earth-Abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{Se}_4$  (CZTSSe) Solar Cells, in M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R. N. Bhattacharya (eds.), *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells* (Springer International Publishing, Cham, 2016), volume 218, 25–74.
- [9] S. Siebentritt, S. Schorr, Kesterites-a challenging material for solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**(5), 512–519 (2012).
- [10] L. L. Baranowski, P. Zawadzki, S. Lany, E. S. Toberer, A. Zakutayev, A review of defects and disorder in multinary tetrahedrally bonded semiconductors, *Semiconductor Science and Technology* **31**(12), 123004 (2016).
- [11] S. Chen, J.-H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Physical Review B* **81**(24) (2010).

- [12] D. Shin, B. Saparov, D. B. Mitzi, Defect Engineering in Multinary Earth-Abundant Chalcogenide Photovoltaic Materials, *Advanced Energy Materials* **7**(11), 1602366 (2017).
- [13] P. Van Mieghem, Theory of band tails in heavily doped semiconductors, *Reviews of Modern Physics* **64**(3), 755–793 (1992).
- [14] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Advanced Energy Materials* **4**(7), 1301465 (2013).
- [15] S. Das, K. C. Mandal, R. N. Bhattacharya, Earth-Abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe) Solar Cells (Springer International Publishing, Cham, 2015), 25–74.
- [16] M. Espindola-Rodriguez, Y. Sanchez, S. López-Marino, D. Sylla, M. Placidi, M. Neuschitzer, H. Xie, V. Izquierdo-Roca, O. Vigil-Galán, E. Saucedo, Selenization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films obtained by pneumatic spray pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **120**, 45–51 (2016).
- [17] M. Valdés, G. Santoro, M. Vázquez, Spray deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Journal of Alloys and Compounds* **585**, 776–782 (2014).
- [18] X. Zeng, K. F. Tai, T. Zhang, C. W. J. Ho, X. Chen, A. Huan, T. C. Sum, L. H. Wong,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  kesterite solar cell with 5.1% efficiency using spray pyrolysis of aqueous precursor solution followed by selenization, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **124**, 55–60 (2014).
- [19] W. Daranfed, M. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds* **542**, 22–27 (2012).
- [20] M. Majeed Khan, S. Kumar, M. Alhoshan, A. Al Dwayyan, Spray pyrolysed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorbing layer: A potential candidate for photovoltaic applications, *Optics & Laser Technology* **49**, 196–201 (2013).
- [21] G. Larramona, S. Bourdais, A. Jacob, C. Choné, T. Muto, Y. Cuccaro, B. Delatouche, C. Moisan, D. Péré, G. Dennler, 8.6% Efficient CZTSSe Solar Cells Sprayed from Water–Ethanol CZTS Colloidal Solutions, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**(21), 3763–3767 (2014).
- [22] T. Schnabel, M. Löw, E. Ahlswede, Vacuum-free preparation of 7.5% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells based on metal salt precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117**, 324–328 (2013).
- [23] X. Wang, S. Sun, Y. Z. Zhang, Y. Sun, J. Liu, H. Wang, Dimethyl sulfoxide-based ink for the fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  thin film, *Materials Letters* **138**, 265–267 (2015).
- [24] M. Werner, C. Sutter-Fella, Y. Romanyuk, A. Tiwari, 8.3% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells processed from sodium-containing solution precursors in a closed reactor, *Thin Solid Films* **582**, 308–312 (2015).

- [25] F. Liu, S. Shen, F. Zhou, N. Song, X. Wen, J. A. Stride, K. Sun, C. Yan, X. Hao, Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells by a facile DMF-based solution coating process, *Journal of Materials Chemistry C* **3**(41), 10783–10792 (2015).
- [26] K. Tanaka, M. Kato, K. Goto, Y. Nakano, H. Uchiki, Face-to-Face Annealing Process of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method, *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 10NC26 (2012).
- [27] W. H. Nguyen, C. D. Bailie, E. L. Unger, M. D. McGehee, Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI)<sub>2</sub> in Perovskite and Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society* **136**(31), 10996–11001 (2014).
- [28] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, J. Ouyang, Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **26**(7), 4438–4462 (2015).
- [29] R. G. Kepler, Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals, *Physical Review* **119**(4), 1226–1229 (1960).
- [30] T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, D. B. Mitzi, Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells, *Applied Physics Letters* **103**(10), 103506 (2013).
- [31] A. Benmir, M. S. Aida, Simulation of a thin film solar cell based on copper zinc tin sulfo-selenide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ , *Superlattices and Microstructures* **91**, 70–77 (2016).
- [32] Z. Hawash, L. K. Ono, Y. Qi, Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials Interfaces* **5**(1), 1700623 (2017).
- [33] G. Grincienė, M. Franckevičius, R. Kondrotas, R. Giraitis, R. Juškėnas, G. Niaura, A. Naujokaitis, J. Juodkazytė, L. Tamašauskaitė-Tamaši, V. Pakštas, Spray pyrolysis approach to CZTSSe thin films. Influence of solvents on film characteristics, *Semiconductor Science and Technology* **33**(9), 095013 (2018).

CHARGE TRANSFER PHENOMENA IN CZTSSe CELLS AND THE INFLUENCE OF  
SELENIUM

**SUMMARY**

As a cheap alternative for silicon based solar cells and CIGS thin film solar cells the superstrate configuration CZTSSe solar cells were investigated. Solar cells based on kesterite mineral structure stand out from other thin-film photovoltaic candidates for being composed of earth-abundant and nontoxic elements. The goal of this work is to apply novel CZTSSe solar cell architecture using different hole transport materials and different amounts of selenium in CZTSSe film. FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/CZTSSe/Spiro/Ag and FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/CZTSSe/PEDOT:PSS/Au configurations were used for spray pyrolysis deposited CZTSSe films. The influence of Se proportion on CZTSSe film's and device characteristics has been studied, also the influence of CZTS precursor solvents on the quality of CZTSSe films. The conclusion of this paper was that:

- Increasing Se content in CZTSSe film proved to increase the power conversion efficiency and short circuit current density of the solar cell device.
- Highest quality CZTSSe layers were formed using dimethylformamide as a solvent in CZTS precursor.
- Optimal thickness of CdS buffer layer in CZTSSe solar cell configuration used in this work was 50 nm.
- Dominant recombination mechanism, under AM1,5 spectra, in CZTSSe solar cells studied in this work was Shockley-Read trap-assisted recombination, band-to-band recombination was not observed under such light intensities.